Untersuchungen über das Verhalten des Vanadintrichlorids und des Vanadintribromids gegenüber flüssigem Ammoniak

von

INGEBORG MAY

Untersuchungen über das Verhalten des Vanadintrichlorids und des Vanadintribromids gegenüber flüssigem Ammoniak

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Ingeborg M a y
aus Richelsdorf Krs. Rotenburg/Fulda

Hamburg
1 9 6 0

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. H. R e m y

Hamburg, den 7.12.1960

(Professor Dr. E. Otremba)
Dekan

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. R e m y in der Zeit von Januar 1957 bis Juli 1960 im Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie, der Universität Hamburg ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. R e m y, bin ich für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Bereitstellung der Mittel für die Beschaffung von Apparaten.

Inhaltsübersicht

Seite

1.) Einleitung 4

2.) Allgemeine Grundlagen 6

3.) Experimenteller Teil 16

4.) Bau und Eichung der tensieudiometrischen Apparatur; Bau und Funktionsweise sonstiger apparativer Hilfsmittel 23

5.) Darstellung, Reinigung und Analyse der Ausgangssubstanzen 49

6.) Untersuchungen an den Aufbauprodukten aus Vanadintrihalogenid und flüssigem Ammoniak der Bruttozusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ 59

a) Isothermer Abbau 59

b) Isobarer Abbau 88

c) Tensionsmessungen 95

d) Analyse der Abbau-Endprodukte 108

e) Röntgenometrische Untersuchungen der Abbau-Endprodukte 111

7.) Schlußfolgerungen aus den im vorangehenden Abschnitt angeführten Versuchsergebnissen 120

8.) Extraktion von Vanadintrichlorid und Vanadintribromid mit flüssigem Ammoniak, Analyse und Röntgenaufnahmen der erhaltenen in flüssigem Ammoniak löslichen und der darin unlöslichen Anteile 123

9.) Untersuchungen an den bei der Extraktion von Vanadintrihalogenid mit flüssigem Ammoniak erhaltenen unlöslichen Anteilen der Bruttozusammensetzung $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$ 132

a) Isothermer Aufbau und Abbau 132

b) Quantitative Analysen der Abbau-Endprodukte 145

c) Röntgenometrische Untersuchungen der Abbau-Endprodukte 146

10.) Die Löslichkeit der Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak 150

11.) Zusammenfassung 158

12.) Literaturnachweise 161

Einleitung

Bisher sind drei Arbeiten erschienen, die über Umsetzungen von Vanadin(III)-halogeniden mit Ammoniak berichten. Es handelt sich um

I. J. M e y e r und R. B a c k a, Z. anorg. Ch. 135, 177 (1924) (3).

Die Autoren stellten Vanadintribromid aus den Elementen dar und setzten das erhaltene Produkt mit flüssigem Ammoniak in einem Erlenmeyerkolben um. Sie erhielten einen hellbraunen Stoff, dem sie die Formel $(V(NH_3)_6)Br_3$ zuerteilten.

II. F. E p h r a i m und E. A m m a n n, Helv. chim. acta 16 (1933) 1273 (2).

Auch in dieser Arbeit wurde Vanadintribromid aus den Elementen dargestellt. Das Vanadintribromid wurde bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Ammoniak behandelt und nahm 6,29 bzw. 6,31 mmol NH_3 auf. Das hellbraune Reaktionsprodukt wurde als Ammoniakat bezeichnet. Es lieferte beim isobaren Abbau keine scharfen Abbaukurven; daher schrieben die Autoren: "Es bleibt dahingestellt, ob beim Abbau nicht auch Nebenreaktionen eintreten." F. E p h r a i m und E. A m m a n n untersuchten ebenso das Vanadintrichlorid und fanden, daß es bei Zimmertemperatur unter erheblicher Wärmeentwicklung ein hellbraunes voluminöses Ammoniakat, $VCl_3 \cdot 6\ NH_3$, lieferte, das sich beim isobaren Abbau oberhalb 250° C schwarz färbte. Diese Schwarzfärbung wurde als Zeichen für eine Nitridbildung angesehen.

III. G. J a n t s c h, K. B e r g m a n n, H. R u p p, Z. anorg. Ch. 262 (1950) 223 (1).

In dieser Arbeit wurde das Vanadintrichlorid untersucht, und zwar haben die Autoren in einer tensieudiometrischen Apparatur nach G. F. H ü t t i g (4) das Vanadintrichlorid bei -79° C mit Ammoniak umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend isotherm abgebaut. Sie fanden dabei Ammoniakate der Zusammensetzung $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ mit x = 12,7,6,5,3,2. Die

Autoren geben Werte für Teilbildungswärmen und Gesamtbildungswärmen dieser Ammoniakate an. Es ist aber aus ihrer Arbeit nicht zu ersehen, durch welche Messungen oder Rechnungen diese Zahlen erhalten wurden.

Die eigenen Untersuchungen wurden damit begonnen, daß zunächst die von den Vorgängern angegebenen Methoden, insbesondere das Verfahren des isothermen Abbaus mit Hilfe der erwähnten Apparatur von G. F. H ü t t i g (4), die eine von Wägungen unabhängige volumetrische Bestimmung der zu- und abgeführten NH_3-Mengen gestattet, auf die Systeme VCl_3-NH_3 und VBr_3-NH_3 angewandt wurden.

Bei diesen Untersuchungen ergaben sich Beobachtungen, die mit der Annahme, daß die aufgefundenen Abbaustufen Ammoniakaten der Vanadin(III)-halogenide zuzuordnen seien, nicht in Einklang zu bringen waren. Besonders die Tatsache, daß das ursprünglich aufgenommene Ammoniak später beim Abbau nicht wieder restlos abgespalten werden konnte, daß statt dessen aber am Ende jedes Abbaus Sublimate erschienen, die sich als Ammoniumsalze identifizieren ließen, führte zu der Vermutung, daß eine Ammonolyse stattfinde. Weitere Untersuchungen, in deren Verlauf die Vanadin(III)-halogenide mit flüssigem Ammoniak extrahiert wurden und die erhaltenen in flüssigem Ammoniak löslichen und darin unlöslichen Anteile in verschiedener Weise untersucht wurden, führten zur Bestätigung der Annahme, daß eine Ammonolyse erfolgte. Es konnte auch der Ablauf der Ammonolyse und die Natur der dabei gebildeten Produkte aufgeklärt werden.

Die vorliegende Arbeit lehnt sich hinsichtlich der experimentellen Technik an die von G. W. A. F o w l e s und Mitarbeitern ((41) bis (52)) in den Jahren 1952-1959 erprobten Methoden zur Aufklärung der Ammonolyse einiger Halogenide von Übergangsmetallen an.

Allgemeine Grundlagen

Im folgenden soll zunächst eine kurze Darstellung von in neuerer Zeit im Schrifttum diskutierten Theorien gebracht werden, die sich mit der Chemie im flüssigen Ammoniak und mit den Systemen $A_{fest} + B_{gasf.} = AB_{fest}$ befassen. Weiteres hierüber findet man hauptsächlich in den in der Literaturübersicht unter (4), (5), (7), (16), (36-38), (41-52), (54-56) und (65) aufgeführten Arbeiten.

Die Chemie im flüssigen Ammoniak

Das flüssige Ammoniak gehört zu den "wasserähnlichen nichtwäßrigen Lösungsmitteln". Es hat, wie das Wasser, die Eigenschaft, die Dissoziation zahlreicher darin löslicher Stoffe zu bewirken. Ammoniak hat als Lösungsmittel dem Wasser gegenüber einen großen Vorteil: Während einige Stoffe, die stärker elektropositiv sind als Wasserstoff, aus Wasser Wasserstoff in Freiheit setzen, wird flüssiges Ammoniak selbst von so starken Reduktionsmitteln wie Alkalimetallen nicht zersetzt. Daher lassen sich Reduktionsvorgänge in Ammoniak in weiten Konzentrations- und Temperaturbereichen studieren. Da flüssiges Ammoniak sehr hygroskopisch ist, muß man damit unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit arbeiten. Außerdem ist es bei Zimmertemperatur ein Gas (Smp. -77,7° C, Sdp. -33,35° C); darum erfordert seine Handhabung einen größeren apparativen Aufwand.

Bekannt ist, daß Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak sehr reaktionsfähig sind. Sie reagieren mit freien Elementen meist unter Bildung intermetallischer Phasen, die in flüssigem Ammoniak als Elektrolyte dissoziieren. Mit NH_4-salz entsteht Me-salz + NH_3. Mit Wasserstoffverbindungen entsteht häufig freier Wasserstoff (hierauf beruht z. B. eine Methode zur quantitativen Wasserbestimmung). Mit Metallhalogeniden werden freie Metalle oder intermetallische Phasen

gebildet. Mit organischen Halogeniden entstehen intermediär freie Radikale, die dann verschiedenen Reaktionen zugänglich sind. Mit O_2 entstehen Peroxide, mit NO Hyponitrite. In flüssigem Ammoniak läßt sich elektrolysieren und titrieren. Ammoniak hat, wie das Wasser, die Eigenschaft, Additionsverbindungen zu bilden; man bezeichnet sie als Ammoniakate.

Vergleicht man unter Anwendung der Theorie des Protonenaustausches das Ammonosystem mit dem Aquosystem, so ergeben sich folgende analoge Eigenschaften: H_2O bildet durch Dissoziation H_3O^+- und OH^--Ionen. Ihr Ionenprodukt beträgt ca. 10^{-14}. Eine Säure im Aquosystem ist ein Stoff, der H_3O^+ liefert, eine Base ein solcher, der OH^- liefert. H_3O^+ und OH^- treten bei der Neutralisation zu undissoziiertem H_2O zusammen. Die Umkehrung der Neutralisation ist die Hydrolyse. Ammoniak dissoziiert nach dem Schema $2\ NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$. Sein Ionenprodukt beträgt bei -50° C ca. $1{,}9 \cdot 10^{-33}$. Je tiefer die Temperatur, um so kleiner wird das Ionenprodukt. Einen Stoff, der bei der Dissoziation im Ammonosystem NH_4^+ liefert, nennt man eine Ammonosäure (Beispiel NH_4Cl). Einen Stoff, der NH_2^- liefert, nennt man eine Ammonobase (Beispiel KNH_2). Ein Elektrolyt, der kein Ion mit dem Lösungsmittel gemeinsam hat, entspricht einem Salz (Beispiel KCl). Die neutralisationsanaloge Reaktion des Ammonosystems ist der Zusammentritt von Amido- und Ammonium-Ion zu NH_3; die Umkehrung dieser Reaktion ist die Ammonolyse. Die Ammonolyse als Gleichgewichtsreaktion kann dadurch vorangetrieben werden, daß man eines der entstehenden Reaktionsprodukte beseitigt. Zum Beispiel kann man ein entstandenes Ammoniumsalz oft durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak herausholen, da die Ammoniumsalze darin häufig gut löslich sind. Man kann das NH_4^+ auch durch Zufügen von NH_2^- oder von löslichem Alkalimetall beseitigen: $NH_4^+ + e^- = NH_3 + {}^1/_2\ H_2$.

Die Ammonolyse eines Metallhalogenids verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$MeX_n + 2p\ NH_3 \longrightarrow MeX_{n-p}(NH_2)_p + p\ NH_4X.$$

Die Gleichung ist gültig, wenn man annimmt, daß bei der Ammonolyse entweder Metallamidhalogenide ($n > p$) oder Metallamide

(n = p) entstehen. Dieser Reaktion entspricht im Aquosystem die Bildung von basischen Salzen und Basen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß aus den Metallamidhalogeniden und Metallamiden unter Abspaltung von Ammoniak Imidhalogenide, Imide oder Nitride entstehen. Die analoge Reaktion im Aquosystem ist die Bildung von Basenanhydriden (Oxiden). Die Ammonolyse nimmt im allgemeinen zu mit fallendem Atomgewicht des Metalls, mit steigendem Atomgewicht des Halogens, mit steigender Wertigkeit des Metalls in der Verbindung und mit steigender Reaktionstemperatur.

Neben den bei der Ammonolyse von Metallhalogeniden gebildeten Metall-amidhalogeniden entsteht immer die entsprechende Menge Ammoniumhalogenid. Das Ammoniumhalogenid ist befähigt, Ammoniakate zu bilden. Unter den Bedingungen des isothermen Abbaus liefern diese Ammoniumhalogenid-Ammoniakate Abbaustufen, aus deren Breite man sofort ersieht, wieviel vom Ammoniumhalogenid vorliegt. Die genaue Kenntnis der Abbaukurven der Ammoniumhalogenide ist erforderlich, um durch Vergleich dieser Abbaukurven mit denen ammonolyseverdächtiger Halogenide entscheiden zu können, ob Ammonolyse vorliegt; denn zu jeder Abbaustufe lassen sich an Hand von Tensionsmessungen die Faktoren A und B der Gleichung $\log p = A + B/T$ berechnen. Außerdem kann man aus der Gleichung $\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$ die Teilbildungsenthalpie einer Abbaustufe berechnen.

Die Übereinstimmung der A-, B- und Q-Werte zweier Abbaustufen beweist die Identität der Stufen. Die Identifikation einer Ammoniumsalz-Ammoniakatstufe innerhalb eines Ammoniakatabbaus beweist das Vorhandensein einer Ammonolyse.

Die Menge des entstandenen Ammoniumhalogenids ist ein Anhaltspunkt dafür, wieviel vom Halogen des Metallhalogenids durch NH_2^- ersetzt worden ist, wie also die Ammonolyse abgelaufen sein muß.

Es gibt allerdings Fälle, bei denen weniger Ammoniumhalogenid auf diesem Wege aufgefunden wird, als man erwarten müßte, wenn man das oder die gebildeten Metall-amidhalogenide durch Extraktion mit flüssigem Ammoniumsalz isoliert, auf

Reinheit prüft und analysiert. In diesen Fällen hat sich nachweisen lassen, daß ein Teil des Ammoniumhalogenids mit dem Metallamidhalogenid einen mehr oder weniger stabilen Anionenkomplex der Zusammensetzung $(NH_4)_y(Me_xHal_{x+y-n}(NH_2)_n)$ gebildet hat. Die Stabilität des Komplexes hängt von der räumlichen Anordnung der Summe der um Me_x gescharten Liganden ab.

Man hat auch die Erscheinung beobachtet, daß bei Jodiden weniger Mol Ammoniumjodid gefunden wurde als bei den entsprechenden Bromiden oder Chloriden. In diesem Fall lassen sich die fehlenden Mol Ammoniumjodid nicht durch Bildung der Anionenkomplexe erklären, weil die Stabilität dieser Komplexe in der Reihenfolge Cl-Br-J abfällt. Man erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, daß bei den Jodiden, bei denen an sich die Ammonolyse größer als bei Bromiden und Chloriden sein müßte, dennoch entgegen dieser Regel die Ammonolyse nicht so weit fortschreitet, weil das Ammoniumjodid erheblich besser als die anderen Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak löslich ist, wodurch die Konzentration der Ammoniumionen in der Lösung sehr hoch wird. Dies hat zur Folge, daß das Ammonolysengleichgewicht im Sinne des Massenwirkungsgesetzes von rechts nach links verschoben wird.

Ein weiteres Problem der Ammonolyseforschung ist die Tatsache, daß die Menge des aufgefundenen Ammoniumhalogenids in Abhängigkeit von der Abbautemperatur variiert, und zwar wurden Fälle beobachtet, bei denen entgegen der Erwartung bei sehr tiefen Temperaturen mehr Ammoniumhalogenid gefunden wurde als bei höheren Temperaturen. Man hat dies folgendermaßen zu erklären gesucht: Bei tiefen Temperaturen nimmt die Löslichkeit des Ammoniumhalogenids ab. Beim Chlorid kann die Löslichkeit unter Umständen nicht mehr ausreichen, um die Bildung der ammoniumchlorid-verschluckenden Anionenkomplexe zu bewirken. Man hat nämlich beobachtet, daß ein durch Zusatz von Ammoniumhalogenid komplex in Lösung gebrachtes Metall-amidhalogenid durch Verdünnen mit viel flüssigem Ammoniak wieder ausgefällt werden konnte.

Das System $A_{fest} + B_{gasf.} = AB_{fest}$

Für alle Systeme dieses Typs z. B.

Salz + NH_3 = Ammoniakat

Salz + H_2O = Hydrat

Metall + H_2 = Hydrid

Oxid + CO_2 = Carbonat

gelten folgende allgemeine Überlegungen:

Bringt man eine Probe der Verbindung AB_{fest} in ein evakuiertes Gefäß, so spaltet sie soviel von dem gasförmigen Spaltprodukt B ab, bis sich in dem Gefäß ein Gleichgewichtsdruck eingestellt hat. Es liegt dann ein System vor, das aus zwei Bestandteilen A und B, und aus drei Phasen AB, AB_n (nächstniedere Abbaustufe) und B besteht. Für ein solches System ist nach dem Phasengesetz F = 1; d. h. von den Zustandsgrößen p und T kann nur eine beliebig gewählt werden, die andere stellt sich im Gleichgewicht auf einen festen Wert ein.

Durch fortgesetztes schrittweises Abpumpen der gasförmigen Phase B läßt sich die Verbindung AB abbauen. Man kann den Abbau entweder isotherm oder isobar durchführen.

Beim isothermen Abbau, bei dem die Temperatur des Reaktionsgefäßes konstant gehalten wird und der Gleichgewichtsdruck der abzubauenden Verbindung sich einstellt, erhält man über eine Reihe von Abbauschritten konstant den gleichen Druck. Ist der letzte Rest der abzubauenden Stufe verbraucht, so wird die nächstniedere Stufe in gleicher Weise abgebaut, nur daß sich jetzt der entsprechend tiefere Gleichgewichtsdruck dieser neuen Abbaustufe einstellt. Der Übergang von einer Stufe zur nächstniederen erfolgt im Idealfall sprunghaft. Trägt man die Gleichgewichtsdrucke als Funktion der Zusammensetzung des Bodenkörpers auf, die man entweder durch Wägung oder durch Bestimmung der abgesaugten Menge des Gases ermitteln kann, so erhält man Abbaukurven, die im Idealfall treppenstufenartige Gestalt haben.

Beim isobaren Abbau hält man einen bestimmten Druck konstant aufrecht. Man läßt die Temperatur soweit ansteigen, daß

sich dieser Druck von Abbauschritt zu Abbauschritt immer wieder einstellen kann. Es ergibt sich dann, daß bei bestimmten Temperaturen ein sprunghafter Abbau (Zersetzung) erfolgt und erhält beim Auftragen der Zusammensetzung als Funktion der Temperatur im Idealfall ebenfalls stufenförmige Abbaukurven.

Zur Erlangung eines Überblicks über die Abbaubedingungen eines Systems und zur näheren Charakterisierung der einzelnen Abbaustufen ist es vorteilhaft, als dritte Art von Funktionen die Abhängigkeit des Druckes und der Temperatur voneinander zu untersuchen und die Isochoren in der Form $p = f(T)$ und in der Form $\log p = f(1/T)$ aufzutragen.

Das unter normalen Arbeitsbedingungen faßbare höchste Anlagerungsprodukt der gasförmigen Phase B an die feste Phase A hat Gleichgewichtsdrucke, die unter der Tensionskurve der flüssigen Phase B liegen müssen; denn sonst müßte B aus der Anlagerungsverbindung AB in die flüssige Phase B abdestillieren. Es besteht aber die Möglichkeit, im Gebiet überkritischer Temperaturen und entsprechend hoher Drucke zu arbeiten, wo der Unterschied flüssig-gasförmig nicht mehr besteht. Auf diese Weise hat man schon von zahlreichen Salzen höhere Anlagerungsverbindungen fassen können.

Unter der Voraussetzung des idealen Verhaltens kann man aus den Gleichgewichtsmessungen die Reaktionsenthalpie des Vorgangs $A + B = AB$ berechnen, indem man den Vorgang analog zur Verdampfung einer Flüssigkeit betrachtet und die bekannte Gleichung:

$$Q = n\,RT^2 d\ln p/dT$$

anwendet, wobei B als ideales Gas betrachtet wird.

Ferner kann man die Affinität dieses Vorgangs berechnen nach der Gleichung:

$$F = n\,RT\,\ln p/P,$$

wenn p = Gleichgewichtsdruck und P = Druck des Gases B, unter dem es der Reaktion zugeführt wird, sind.

Wenn man für die Anlagerungsverbindung aus ein und derselben gasförmigen Komponenten B und zwei verschiedenen Salzen oder für zwei stöchiometrisch unterschiedliche Anlage-

rungsverbindungen ein und desselben Salzes zwei Temperaturen T_1 und T_2 findet, bei denen der Gleichgewichtsdruck übereinstimmt, so verhalten sich die Temperaturen wie die Affinitäten.

$$T_1 : T_2 = F_1 : F_2.$$

Die Tatsache, daß die experimentellen Abbaukurven meistens von denen abweichen, die man erwarten müßte, wenn die aus dem Phasengesetz abgeleiteten Folgerungen immer streng zuträfen, hat zur Entwicklung umfangreicher Theorien geführt. Man muß

1.) die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers untersuchen,
2.) die Einstellung des Gleichgewichtes unter Berücksichtigung der zahlreichen Probleme der Phasengrenzfläche betrachten und
3.) zwischen einem echten thermodynamischen Gleichgewicht und Pseudogleichgewichten unterscheiden.

Die allgemeine Definition der Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Bruttozusammensetzung des Bodenkörpers AB_n sei $p = f(n)$. Diese Funktion nimmt je nach den bei realen Systemen herrschenden Bedingungen verschiedene Formen an.

Für alle Systeme, die ideale stufenförmige Abbaukurven liefern, ist der Gleichgewichtsdruck unabhängig von n. Die Funktion $p = f(n)$ geht über in $p = konst.$ Man bezeichnet dieso Formulierung als G i b b s sche Funktion.

Wenn man voraussetzt, daß alle Molekeln in der AB-Phase gleiche Zerfallsgeschwindigkeit haben und für die Molekeln in der A-Phase gleiche Reaktionsfähigkeit besteht, ferner, daß sich auf ein Mol A n Mole B anlagern und entsprechend der Bruttoanalyse auf 1 Mol A n Mole B im Bodenkörper kommen, so ergibt sich die L a n g m u i r sche Funktion: $p = k(n/n_0-n)$. Nach dieser Gleichung kann p je nach der Menge der im Bodenkörper gebundenen Komponenten B alle Werte zwischen 0 und Unendlich kontinuierlich durchschreiten und der Bodenkörper im Verlauf des Abbaus kontinuierlich einphasig von der Zusammensetzung ABn_0 in A übergehen. Das Hauptanwendungsgebiet der L a n g m u i r schen Funktion sind Adsorptionsgleichgewichte, wo B nur an der Oberfläche von A gebunden wird.

Die L a n g m u i r sche Funktion geht über in die B o y l e sche Funktion $p = kn$, wenn n im Vergleich zu n_0 sehr

klein wird. Anwendungsgebiet dieser Funktion sind natürlich die Gase; aber die Gültigkeit dieser Funktion nimmt in dem Maße ab, wie das Eigenvolumen der Gasmolekeln im Verhältnis zum Gesamtvolumen zunimmt.

Die Thomson-Zsigmondy sche Gleichung: $\ln p/p_o = - 2\sigma M/RTDr$ ist da anwendbar, wo sich die flüchtige Komponente B als Flüssigkeit in Kapillaren von A befindet, also oft bei kolloiden Systemen. (p = Gleichgewichtsdruck, p_o = Sättigungsdruck von B, σ = Oberflächenspannung, M = Molekulargewicht, D = Dichte der Flüssigkeit, $r = f(n)$ = Krümmungsradius der Kapillaren.) Die nach der Thomson-Zsigmondy schen Gleichung erhaltenen Abbaukurven sehen häufig aus wie Übergangsformen zwischen der Gibbs schen und der Langmuir schen Funktion. Für r = konst. geht die Thomson-Zsigmondy sche Gleichung wegen $r = f(n)$ = konst. formal in die Gibbs sche Funktion über.

Alle vier der hier angegebenen Funktionen sind als idealisierte Grenzfälle des Verhaltens anzusehen. Es gelangen aber auch zahlreiche Übergangsformen zur Beobachtung. Aussagen über die Art der Bindung von B an A und über die auftretenden Phasen kann man mit Sicherheit nur bei einem den Grenzfällen nahekommenden Verhalten des Systems machen. Da es kontinuierliche Übergänge zwischen kristallisierter und amorpher Struktur der festen Phasen, zwischen ortsfester, osmotischer oder kapillarer Bindung von B an A, sowie zwischen stöchiometrischer oder variabler Zusammensetzung der Phase AB gibt, kommen häufig die Übergangsformen, die man in Wirklichkeit beobachtet, durch Überlagerung der Bedingungen von zwei oder mehr idealisierten Grenzfällen zustande.

Für den kontinuierlichen Übergang zwischen der Gibbs schen Funktion und der Langmuir schen Funktion wurde ein Exponent α eingeführt, so daß die Übergangsgleichung die Form annimmt: $p = k(n/n_o-n)^{\alpha}$. Für $\alpha = 0$ geht sie in die Gibbs sche Funktion p = konst. über, für $\alpha = 1$ in die Langmuir sche Funktion. Bei einer Auftragung $\log p = f(\log n/n_o-n)$ muß die Übergangsgleichung lineare Kurvenbilder

zeigen, wobei sich α unmittelbar aus der Steigung der Geraden ablesen läßt. Man kann auf diese Weise prüfen, ob die Übergangsgleichung für ein betrachtetes System anwendbar ist.

Die Grenzfläche zwischen den beiden festen Phasen unseres Systems $A_{fest} + B_{gasf.} = AB_{fest}$ ist eine molekulare Verzahnung von A in AB. Die Molekeln befinden sich in der Grenzfläche im Zustand höherer freier Energie als im Innern der Phasen. Im Verlauf der Reaktion ändert die Phasengrenzfläche dauernd ihre Lage, beim Aufbau schreitet sie in der entgegengesetzten Richtung fort wie beim Abbau. Im Zustande des Gleichgewichts liegt sie räumlich fest. Die Grenzfläche zwischen den festen Phasen und der gasförmigen Phase fällt in das Gebiet der Absorptionslehre.

Nach W. B i l t z muß bei einer Additionsreaktion, z. B. Salz + NH_3 = Ammoniakat, zuerst der Ionenabstand im Gitter des Salzes auf den Abstand der Ionen im Ammoniakat erweitert werden. Dazu muß eine Arbeitsleistung gegen die Gitterenergie des Salzes aufgebracht werden. Dieser Energiebetrag muß von der bei der Anlagerung von n Molen NH_3 an das Salz freiwerdenden Bildungsenergie abgezogen werden. Die Differenz ist die beobachtete Reaktionsenthalpie. Da bei einer bloßen Adsorption, die nur an der Oberfläche stattfindet, keine Aufweiterungsenergie geleistet zu werden braucht, kann man aus den energetischen Größen ableiten, ob und wieweit ein Vorgang A + B = AB stöchiometrisch abläuft.

Wenn sich ein System nicht im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht mit $dF = 0$ befindet, sondern in einem energetisch höheren metastabilen Zustand, so kann sich nach sehr langer Umwandlungszeit schließlich ein Pseudogleichgewicht mit $F_{AB} - F_A \neq 0$ einstellen. F_{AB} und F_A sind die im Vergleich zum stabilen Gleichgewichtszustand vorhandenen Mehrbeträge an freier Energie.

Insbesondere dann, wenn adsorptive Anlagerungen an der Oberfläche erfolgt sind, neigt ein System mit zunehmender Dicke dieser Belagsschicht zur Ausbildung von Pseudogleichgewichten. Es werden dann bei Einstellung des Gleichgewichts von oben (Aufbau) andere Aktivitäten beobachtet als bei Einstellung von unten (Abbau). Oft ist auch der Bodenkörper in-

sofern inhomogen, als z. B. Randbezirke einer geballten Einwaage im Abbau weiter voran sind als Teile des Inneren. In vielen Fällen muß man zwischen Pseudogleichgewicht und Reaktionshemmung, z. B. wegen zu geringer Diffusionsgeschwindigkeit von B unterscheiden. Ein Pseudogleichgewicht geht in sehr langen Zeiträumen nach Durchlaufen von Alterungsvorgängen in ein echtes Gleichgewicht über. Solche Alterungserscheinungen sind z. B. die molekulare Entzahnung von Phasen, Entmischungsvorgänge, d. h. Aufteilung in zwei Phasen bei Übersättigung einer Phase durch die andere, Ausheilung von Gitterbaufehlern.

Die Zerfallsgeschwindigkeit eines Stoffes AB in A + B ist definiert als $-dn/d\tau$. (dn = Zahl der in der Zeit $d\tau$ zerfallenden Molekeln AB.) Dieser Differentialquotient ist seinerseits wieder eine Funktion von n bzw. τ. Von allen beim Zerfall stattfindenden Vorgängen ist der langsamste geschwindigkeitsbestimmend. Zu diesen Vorgängen gehören außer der eigentlichen Zerfallsreaktion noch Wärmeleitvorgänge und Diffusionsvorgänge des abgespaltenen Gases. Wenn man a als eine Konstante definiert, die als Reaktionsordnung für die betrachteten Reaktionstypen eingesetzt werden kann, so nimmt der Ansatz für die Zerfallsgeschwindigkeit die Form an:

$$- dn/d\tau = k\, n^a.$$

In den bisher beobachteten und in der Literatur verzeichneten Fällen liegt a bei 0, 1/3 oder 2/3.

Wenn man berücksichtigt, daß auf Grund des Vorhandenseins einer Ammonolyse nicht der einfache Fall des Systems $A_{fest} + B_{gasf.} = AB_{fest}$ vorliegt, sondern A_{fest} die Bedeutung eines Stoffgemisches haben kann, so wird verständlich, daß die tatsächlichen Verhältnisse, die bei den tensieudiometrischen Messungen in der vorliegenden Arbeit vorhanden waren, recht kompliziert sind. Insbesondere muß damit gerechnet werden, daß ähnlich wie bei Flüssigkeitsgemischen eine gegenseitige Beeinflussung der Dampfdrucke der nebeneinander vorliegenden festen Phasen stattfindet, für die man keine allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten, nicht einmal brauchbare Arbeitshypothesen zur Verfügung hat.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Die tensieudiometrische Apparatur und die sonstigen apparativen Hilfsmittel werden im nächsten Abschnitt besprochen. Hier sollen zunächst Probleme und Schwierigkeiten zur Sprache gebracht werden, die im Verlauf der Arbeit auftauchten und die Veranlassung dafür waren, daß Arbeitsmethoden und Apparaturen so gewählt wurden, wie sie in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Zu diesen experimentellen Problemen gehören:

1.) Die Aufrechterhaltung beliebiger Arbeitstemperaturen zwischen -78° C und + 300° C über Monate mit einer maximalen Schwankungsbreite von ±1° C.

2.) Die Dichthaltung der Hochvakuumapparatur.

3.) Ausschaltung schädlicher Temperatureinflüsse auf die Meßteile der Apparatur.

4.) Temperaturmessung mit Alkoholthermometern.

5.) Die Handhabung des flüssigen Ammoniaks.

6.) Die Wahl günstiger Arbeitsbedingungen für die Aufnahme isothermer Abbaukurven.

7.) Die Messung kleiner Drucke.

8.) Die Wahl günstiger Bedingungen für den Aufbau.

1.) Die Konstanthaltung der Arbeitstemperatur zwischen -78° C und +20° C erfolgte anfangs mit Methanol-CO_2-Gemischen in Dewargefäßen mit Rührer. Diese Kältebäder erforderten aber eine dauernde Wartung und zwangen daher, die Arbeit nachts zu unterbrechen. Daher wurde später für den Bereich von -59° C bis +20° C ein im Institut angefertigter Kryostat verwendet, der auf Grund einer elektrischen Regelschaltung mit einer Genauigkeit von ±0,1° C Tag und Nacht fehlerfrei arbeitete. Er ist im folgenden Abschnitt näher beschrieben. Für den Bereich von +20° C bis +100° C wurde ein Thermostat der Firma Bühler benutzt, der mit Wasser als Heizflüssigkeit betrieben wurde. Es ergab sich, daß man am besten die Reaktionsgefäße mit geschlossenen Heizmänteln umgibt, durch die der Motor des Thermo-

staten die Heizflüssigkeit pumpt. Diese dem Kühlmantel eines L i e b i g-Kühlers nachgebauten Heizmäntel waren langgestreckte Glasgefäße, die mit einem NS 29 Mantelschliff und zwei seitlichen Ansätzen für die Zuführung und Ableitung des Heizwassers versehen waren. Der NS 29 Mantelschliff diente dazu, den Heizmantel mit dem Reaktionsgefäß, das im folgenden eingehend beschrieben wird, zu verbinden. Wenn man das Reaktionsgefäß in offene Dewars oder ineinandergestellte Bechergläser einhängt, besteht nämlich die Gefahr, daß sich die Heizflüssigkeit, die einen mit steigender Temperatur ansteigenden Dampfdruck entwickelt, an den Hähnen und Schliffen des Reaktionsgefäßes kondensiert. Dies führt dazu, daß bei längerem Betrieb schließlich das Hahnfett weich wird und die Einwaage verunreinigt. Für den Temperaturbereich von +100° C bis +300° C wurden Heizbäder mit konstant siedenden Heizflüssigkeiten verwendet. Hierbei wurden die langgestreckten Reaktionsgefäße, die alle außen etwa in mittlerer Höhe mit einem NS 29 Kernschliff versehen waren, in einen zur Hälfte mit der Heizflüssigkeit ausgefüllten Dreihalskolben eingepaßt. Dieser trug außerdem noch ein Schliffthermometer und einen mit Trockenrohr versehenen Rückflußkühler und wurde mit einer elektrischen Stativheizplatte beheizt. Die Anordnung arbeitete mit großer Zuverlässigkeit. Sie hatte nur den Nachteil, daß jeder Temperaturwechsel das Auswechseln der Heizflüssigkeit erforderlich machte.

2.) Die Dichthaltung der Hochvakuumapparatur über lange Zeiträume erwies sich als verhältnismäßig einfach. Es wurden sorgfältig eingeschliffene, dünn mit Leybold-Hochvakuumfett P gefettete und mit Häkchen und Stahlklammern versehene Hähne und Schliffe verwendet. Eine kritische Stelle war jedoch der Hahn zum Schließen des Reaktionsgefäßes. Da er während jedes Abbaus sehr oft bewegt werden mußte, wurde regelmäßig nach einigen Wochen die Fettschicht zu dünn. Ein Nachfetten war nicht möglich, da hierzu immer ein Belüften des Reaktionsgefäßes nötig gewesen wäre. Dies durfte während des Abbaus nicht stattfinden. Beim Arbeiten oberhalb Zimmertemperatur mußte außerdem eine sorgfältige Wärmeisolation dieses Hahnes erfolgen, da die Arbeitstemperatur gewöhnlicher Vakuumfette höchstens bis zu 40° C reicht.

Kühlwickelungen, Asbestplatten zum Abschirmen der Wärmestrahlung und die Verwendung von Reaktionsgefäßen mit möglichst hoch sitzendem Hahn erwiesen sich hierfür als vorteilhaft. - Wenn man Hähne und Schliffe, die länger als 2 Wochen nicht gebraucht worden sind, bewegen muß, so empfiehlt es sich, um das Risiko eines Bruches zu vermeiden, die gefetteten Teile anzuwärmen. Dies erfolgt am besten mit Tüchern, die zuvor in heißes Wasser getaucht worden sind.

3.) Eine Fehlerquelle für die volumetrische Gasbestimmung nach H ü t t i g besteht in der Einwirkung von Temperatureinflüssen auf die Volumina der Meßteile. Zum Beispiel machen sich Sonneneinstrahlung, Wärmestrahlung von den Heizbädern und Schwankungen der Zimmertemperatur, besonders, wenn mit niedrigen Drucken und großen Zusatzvolumina gearbeitet wird, sehr bemerkbar. Die Temperatureinflüsse würden sich restlos ausschalten lassen, wenn sämtliche gasgefüllten Räume in ein mit einem Thermostaten konstant gehaltenes Bad eingetaucht würden. Diese Bedingung konnte aber nicht realisiert werden, da sich die erforderlichen Tensieudiometer nicht durch entsprechende Nullinstrumente, die mit ins Wasser eingetaucht werden können, ersetzen ließen. Daher wurden die Wärmestrahlen durch große Asbestplatten abgeschirmt. Die Schwankungen der Zimmertemperatur wurden für jede Einzelmessung notiert und rechnerisch berücksichtigt.

4.) Die Temperaturmessung im Temperaturbereich unter -20° C mit Flüssigkeitsthermometern bedarf besonderer Vorsichtsmaßregeln: Viele Flüssigkeitsthermometer des Handels haben die Eigenschaft, daß am unteren Rand ihres Meßbereichs die Flüssigkeit in der Thermometerkugel auskristallisiert. Dabei gibt es Volumenkontraktionen, die beim Wiederauftauen zunächst Anlaß zur Bildung einer Gasblase geben. Wenn diese Gasblase in den Faden hineinsteigt, zeigt das Thermometer erheblich falsche Werte an. Man schützt sich gegen diese Gefahr am besten dadurch, daß man ständig zwei Thermometer gleichzeitig für jede Ablesung verwendet. Thermometer mit solchen Gasblasen lassen sich wieder gebrauchsfertig machen, indem man sie soweit abkühlt, daß der gesamte Faden einschließlich der Blase in der Kugel verschwindet, sie über Kopf in ein Gefäß stellt

und sie dann bis zum Verschwinden der nun in der Kugel festgehaltenen Blase erwärmt. Anschließend muß dann aber nachgeeicht werden.

5.) Das Kondensieren von Ammoniak ist in Anwesenheit von Fremdgasen schwierig. Da Ammoniak bei -33,35° C kondensiert, sind gesättigte Methanol-CO_2-Gemische als Kältebäder geeignet. Weil das Ammoniak aber sehr hygroskopisch ist, würde sich viel Wasser aus der Luft mitkondensieren, falls man nicht in einer geschlossenen Anlage und unter gründlicher Trocknung des Ammoniak-Stromes arbeitet. Die in der Literatur (4) vorgeschlagene Anordnung zum Kondensieren von Ammoniak hat den Nachteil, daß sie immer dann, wenn sie einige Tage nicht gebraucht worden ist, vor Inbetriebnahme durch stundenlanges Durchleiten von Ammoniak luftfrei gemacht werden muß. Wenn man das Ammoniak über Natrium trocknet, kann man auf die umfangreiche Kondensationsanlage verzichten. Man kann in einem mit Blasenzähler, Zu- und Ableitrohr versehenen Rundkolben, der im Kältebad steht, literweise flüssiges Ammoniak durch einfaches Durchleiten kondensieren. Anschließend versetzt man das Kondensat portionsweise mit Natrium-Stückchen und wartet die Beendigung der Wasserstoffentwicklung ab. Dann schließt man den Kolben mit Schliffverbindung und Hahn an die Hochvakuumapparatur an und destilliert das Ammoniak in die vorgesehenen peinlich sauberen Speichergefäße, in denen es über kleinen Natriummengen, die gerade zur Erzeugung einer hellblauen Färbung ausreichen, bis zum Gebrauch aufbewahrt wird. Die hellblaue Färbung hält sich bei Abwesenheit von Verunreinigungen längere Zeit, ohne daß Natriumamidbildung einsetzt und dient als Indikator für die wasserfreie und einwandfreie Beschaffenheit des Ammoniakvorrats. - Beim Destillieren von Ammoniak ist es praktisch, Bechergläser mit Methanol, Äthanol oder einer anderen niedrigschmelzenden und mit Ammoniak nicht reagierenden Flüssigkeit von Zimmertemperatur als Heizbad zu verwenden. Es empfiehlt sich, während der Destillation immer eines der Manometer anzuschalten, um bei Anwesenheit von Fremdgasen (H_2) oder Siedeverzügen vor Überraschungen sicher zu sein. Bei einer normalen Ammoniak-Destillation darf das Manometer nicht mehr als 200 Torr anzeigen. Ammoniak soll zur Vermeidung von Siedeverzügen nur aus genügend großen kugelförmigen Gefäßen, die es

nicht weiter als bis zur Hälfte füllt, langsam abdestilliert werden. Für den Bau von Extraktionsapparaturen für flüssiges Ammoniak ist es wichtig zu wissen, daß Silikonfett bei -40° C noch weich bleibt. Man kann also ohne Sorge Geräte verwenden, in denen flüssiges Ammoniak durch Leitungen geschickt wird, die Hähne tragen, welche während der Arbeit bewegt werden müssen. Beim Extrahieren mit flüssigem Ammoniak muß man damit rechnen, daß sich - besonders bei hoher Löslichkeit von Bestandteilen der zu extrahierenden Stoffe - die Poren der Glasfritte, durch die man die hochkonzentrierten Lösungen dieser Bestandteile filtriert, verstopfen. Es wurde daher niemals ohne Kontrollmanometer gearbeitet. Wenn der Fall eintrat, daß die Fritte verstopft war und bei 760 Torr kein flüssiges Ammoniak hindurchtrat, so mußte die zur Extraktion verwendete Menge flüssigen Ammoniaks um ein Mehrfaches vergrößert werden. Jede Einwaage mußte grundsätzlich so klein gehalten werden, daß bei dieser Operation nicht die Grenze des Fassungsvermögens der Extraktionsapparatur überschritten wurde.

6.) Um möglichst gute Abbaukurven zu erhalten, wurden zunächst die hierfür maßgeblichen Eigenschaften der zu untersuchenden Stoffe vorgeprüft. Es sollte versucht werden, möglichst die isothermen Abbaukurven für zwei benachbarte Abbaustufen bei derselben Arbeitstemperatur aufzunehmen, um zusammenhängende Kurven zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden die Tensionskurven $p = f(T)$ der einzelnen Stufen verglichen und Temperaturen ausgewählt, bei denen je zwei Stufen noch gut meßbare Drucke liefern. Für Temperaturen, bei denen dies zutraf, ergaben sich Druckwerte, die für die höhere Stufe mehrere hundert Torr, für die nächstniedere Abbaustufe 0,5-10 Torr betrugen. Die hohen Drucke haben den Nachteil, daß selbst beim Arbeiten ohne Zusatzgefäße mit einem Vol. C (dessen Bedeutung auf S. 24 angegeben ist) von Minimalgröße die Meßpunkte weit auseinanderliegen. Die niedrigen Drucke haben den Nachteil, daß man Abbauschritte von der Größe 0,02 bis 0,1 mmol Ammoniak pro mmol Einwaage nur dann erzielt, wenn man große Zusatzgefäße einschaltet. Bei dieser Arbeitsweise waren Einstellzeiten von bis zu 8 Tagen erforderlich. Es gelang aber auch in solchen

Fällen, die zeitliche Ausdehnung der Messungen für einen Abbau im Bereich weniger Monate zu halten, indem eine kombinierte Abbautechnik durchgeführt wurde. Abbauschritte mit großem Zusatzvolumen, die die erforderliche Menge Ammoniak aus dem Bodenkörper herausholten, erhielten nur einige Stunden Einstellzeit, ohne daß dabei bis zur völligen Einstellung des Gleichgewichts gewartet wurde. Anschließend daran wurden dann regelmäßig Abbauschritte nur mit dem Volum C eingeschaltet. Hierbei wurde nur eine unbedeutende Menge Ammoniak abgespalten; es konnten dann aber bei Einstellzeiten von wenigen Tagen die Gleichgewichtsdrucke erhalten werden.

7.) Die Messung von Drucken unter 5 Torr ist bei Verwendung eines gewöhnlichen Quecksilbermanometers mit viel zu großen prozentualen Fehlern behaftet. Daher wurde hierfür ein Schrägrohrmanometer gebaut, geeicht und dem Tensieudiometer parallel geschaltet. Es hat sich gezeigt, daß sich durch das Schrägrohrmanometer die Genauigkeit der Druckmessung in seinem Meßbereich um eine Zehnerpotenz heben läßt. Meist ergab sich jedoch, daß es besser ist, derart niedrige Drucke durch passende Temperatursteigerung zu umgehen.

8.) Für die Aufbaureaktion der Halogenide mit Ammoniak kann man zwei Wege einschlagen. Entweder man arbeitet nur bei Aufbautemperaturen oberhalb -33° C mit gasförmigem Ammoniak und ganz langsam. Man ist dabei gezwungen, für den Aufbau einige Zeit aufzuwenden, da Ammoniak-verschluckende Kondensationseffekte ausfallen. So erhält man aber Produkte, die tadellos reproduzierbare Abbaukurven liefern. Indessen kann bei ihnen der Übergang von der gesättigten Lösung zur 1. Stufe nicht aufgenommen werden. Wenn man bei Temperaturen unter -33° C aufbaut, begibt man sich in die Gefahr, daß die Einwaage nicht schnell genug durchreagiert oder der Fortgang der Ammonolyse verschieden weit erfolgt. Jedenfalls zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen die Reproduzierbarkeit der Abbaukurven meist schlechter wurde. Für die isothermen Abbauversuche wurde daher in den meisten Fällen nur mit gasförmigem Ammoniak aufgebaut. Für Löslichkeitsuntersuchungen der Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak oder für Ammoniak-Extraktionen wurde mit gasförmigem Ammoniak solange aufge-

baut, als noch Gas aufgenommen wurde; dann wurde gekühlt und, nachdem sich ein Überschuß von flüssigem Ammoniak über dem aufgebauten Stoff angesammelt hatte, dieser in Berührung damit eine Nacht oder ein Wochenende stehen gelassen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war bei dieser Arbeitsweise zufriedenstellend.

Bau und Eichung der tensieudiometrischen Apparatur; Bau und Funktionsweise sonstiger apparativer Hilfsmittel

1.) Bau der tensieudiometrischen Apparatur:

Die Apparatur gliedert sich in mehrere Teile
a) Vorvakuumteil, b) Hochvakuumteil, c) Ammoniak-Einleitungsanlage, d) Meßteil A und Meßteil B.

a) Da eine Quecksilberdampfstrahlpumpe, die in der Lage ist, Vakuum bis zu 10^{-5} Torr zu erzeugen, erst dann laufen kann, wenn ihr eigener Innenraum soweit evakuiert ist, daß Quecksilber bereits bei schwachem Anheizen siedet, ist es erforderlich, eine zweite Pumpe vor die Quecksilberpumpe zu schalten, die dieses Vorvakuum liefert. Als Vorvakuumpumpe kann eine Wasserstrahlpumpe verwendet werden, mit der man etwa 12 Torr Vakuum erreicht. Wegen der größeren Saugleistung ist aber eine Ölpumpe noch besser; daher wurde mit einer Ölpumpe gearbeitet. Damit keine plötzlichen großen Druckschwankungen eintreten können, die zu Schäden bei der Quecksilberpumpe Anlaß geben könnten, schaltet man an die Leitung zwischen Ölpumpe und Quecksilberpumpe ein Gefäß von mindestens 2 Liter Fassungsvermögen als Puffervolumen und zur Kontrolle des Vorvakuums ein gewöhnliches verkürztes Manometer vor (s. Abb. 1).

b) Der Hochvakuumteil (Abb. 2) besteht aus der Quecksilber-Dampfstrahlpumpe (einer Quarzpumpe mit elektrischer Heizung), einer Kühlfalle, die sich zwischen der Quecksilberpumpe und der gesamten übrigen Apparatur befindet, und aus einer Hauptleitung, von der Abzweigungen zum McLeod, zu den Meßteilen A und B und zur Ammoniak-Einleitungsanlage gehen. Das McLeod ist ein Kompressionsmanometer, mit dem man Drucke zwischen 10^{-1} und 10^{-5} Torr messen kann. Es muß so zentral innerhalb des Hochvakuumteils angeschlossen werden, daß jeder Teil der Apparatur unabhängig vom übrigen Rest mit dem McLeod und der Quecksilberpumpe verbunden werden kann. Daher führen Querverbindungen von jeder Abzweigung zurück zur McLeod-Leitung. Das dem Meßteil A (Abb. 4) benachbarte Stück

des Hochvakuumteils enthält über ein mit KOH/CaO gefülltes Trockenrohr und eine W o u l f e sche Flasche eine Querverbindung zu der Wasserstrahlpumpe, die zum Absaugen des Quecksilbers aus dem McLeod dient. Dadurch ist es möglich, aus jeder Rohrleitung der Apparatur Ammoniak über die Wasserstrahlpumpe abzusaugen, so daß Öl- und Quecksilberpumpe nicht durch Ammoniak verunreinigt werden.

c) Zu den beiden an die Hochvakuumanlage angeschlossenen Meßteilen gehört eine gemeinsame Anlage zum Einleiten von Ammoniak (s. Abb. 3). Die Ammoniakanlage muß die Möglichkeit bieten, das Ammoniak vorschriftsmäßig zu trocknen, es durch Destillation zu reinigen und in beliebig kleinen Mengen vor Eintritt in die Meßteile dosieren zu können. Das aus der Ammoniakbombe austretende Gas gelangt über ein T-Stück einerseits zu einem Überdruckventil, das mit Quecksilber angefüllt ist, andererseits zu einem Blasenzähler, der konzentrierte Kalilauge enthält. Vom Blasenzähler wird es weitergeleitet zum Boden einer Vakuumflasche, die als Puffervolumen dient. Die Flasche hat zwei Ausgänge: Der eine führt über einen konzentrierte Kalilauge enthaltenden Blasenzähler zum Abzug, der andere führt über mehrere mit CaO/KOH gefüllte Trockenrohre zu den Kühlfallen, in denen das trockene Ammoniak mit Kältebädern ausgefroren wird.

d) Der einfachste Meßteil besteht nach G. F. H ü t t i g (4) aus einem Tensieudiometer, einem Reaktionsgefäß und dem Anschluß zum Hochvakuum. Das Tensieudiometer nach H ü t t i g ist ein Barometer, dessen einer Schenkel eine $^1/_{10}$ ml-Einteilung trägt. Hinter diesem Schenkel ist, wie bei einem gewöhnlichen Barometer, eine in mm geteilte Skala angebracht. Dieses Instrument gestattet außer der Druckmessung noch die gleichzeitige Bestimmung desjenigen Volumens, das gegenüber der Nullstellung des Instrumentes bei Verschiebung der Quecksilbersäule im graduierten Schenkel auftritt. Dieses Volumen wird als Vol E bezeichnet und muß bei jeder Volumenbestimmung einer Gasmenge zum Vol C dazugerechnet werden. Volumen C ist das Volumen der Rohrleitungen bis zum Ansatzhahn des Reaktionsgefäßes, bis zum Ansatzhahn des Hochvakuumteils und bis zur Nullmarke des Tensieudiometers. Im Meßteil B wurde

die Anordnung nach G. F. H ü t t i g (4) erweitert um einen Zusatzkolben und einen Belüftungshahn. Der Anschluß zur Ammoniak-Einleitungsanlage befand sich neben dem Raum C im Hochvakuumteil. Im Meßteil A (Abb. 4) wurde die Anordnung nach G. F. H ü t t i g erweitert um zwei Zusatzgefäße Z_1 und Z_2 und um ein Schrägrohrmanometer, das als zweites Druckmeßinstrument für kleine Drucke dem Tensieudiometer über ein T-Stück parallelgeschaltet wurde. Eine Abzweigung der Ammoniak-Einleitungsanlage wurde an den benachbarten Hochvakuumteil angeschlossen (s. Abb. 5), so daß das Ammoniak für das Reaktionsgefäß R über F. in den Meßteil eingeleitet werden konnte. Das Reaktionsgefäß R vom Meßteil A wurde über zwei Hähne H_3 und H_4 an den Raum C angeschlossen. Zwischen den Hähnen H_3 und H_4 befand sich eine Querverbindung zum benachbarten Hochvakuumteil, der über die Leitung der Wasserstrahlpumpe belüftet werden konnte (s. Abb. 2). Dadurch konnte das Reaktionsgefäß oder eine andere statt dessen an dieser Stelle angeschlossene Hilfsapparatur von der Apparatur abgenommen werden, ohne daß der Raum C belüftet zu werden brauchte.

Das Schrägrohrmanometer ist ein Manometer, dessen Schenkel um einen Winkel α gegen die Horizontale geneigt sind. Da das Instrument eine größere Längsverschiebung der Quecksilbersäule in den Schenkeln hat als ein senkrecht stehendes Manometer bei gleichem Druck, ermöglicht es eine größere Ablesegenauigkeit bei kleinen Drucken, d. h. solchen in der Größenordnung von einigen Torr. Eine größere Genauigkeit als ±0,02 Torr pro Ablesung läßt sich aber mit ihm nicht erreichen; denn bei zu großer Neigung ($\alpha < 10^{\circ}$) werden die Adhäsions- und Reibungskräfte zu groß, so daß das Instrument auf kleine Druckschwankungen nicht mehr oder nur sehr träge anspricht.

Als Reaktionsgefäße R dienten 25 cm lange gerade Gefäße, die mit einem NS 14,5 Mantelschliff S an einen senkrechten Kernschliff der Apparatur angesetzt wurden und auf halber Länge eine Verdickung aufwiesen, die von außen zu einem NS 29 Kernschliff ausgearbeitet worden war. An diesen NS 29 Schliff wurden die oberhalb Zimmertemperatur verwendeten Heizmäntel und Rückflußbäder angesetzt.

Abb. 5 gibt eine Übersicht darüber, wie die einzelnen Teile der Apparatur miteinander verbunden sind.

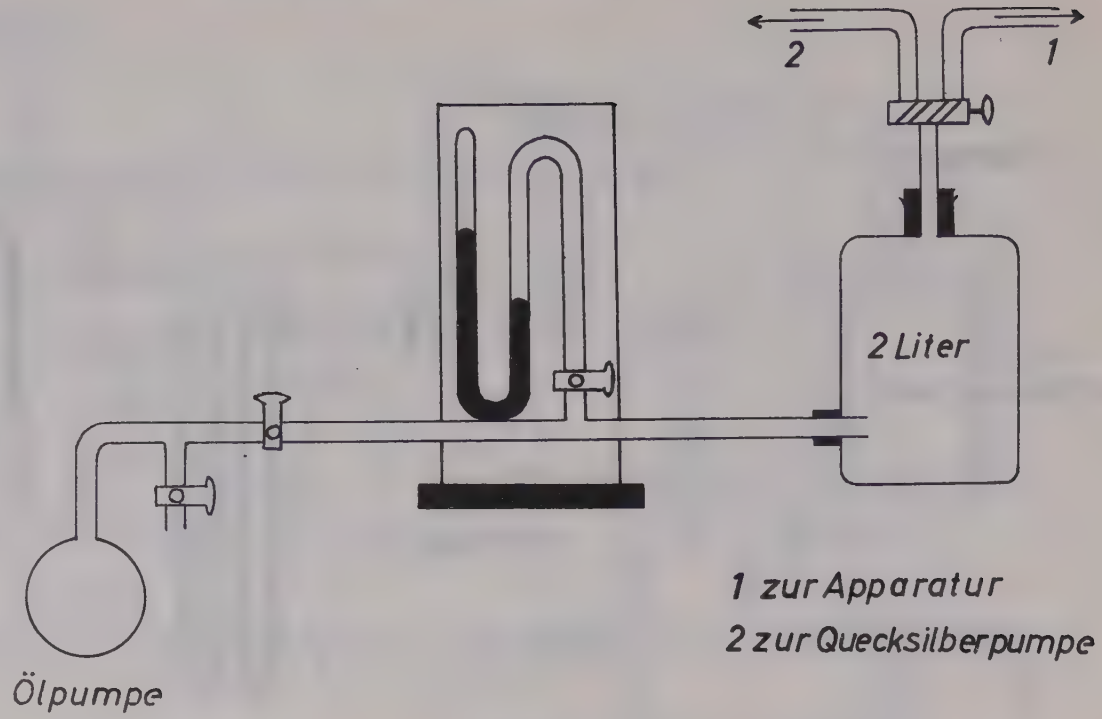


Abb. 1 Vorvakuumteil

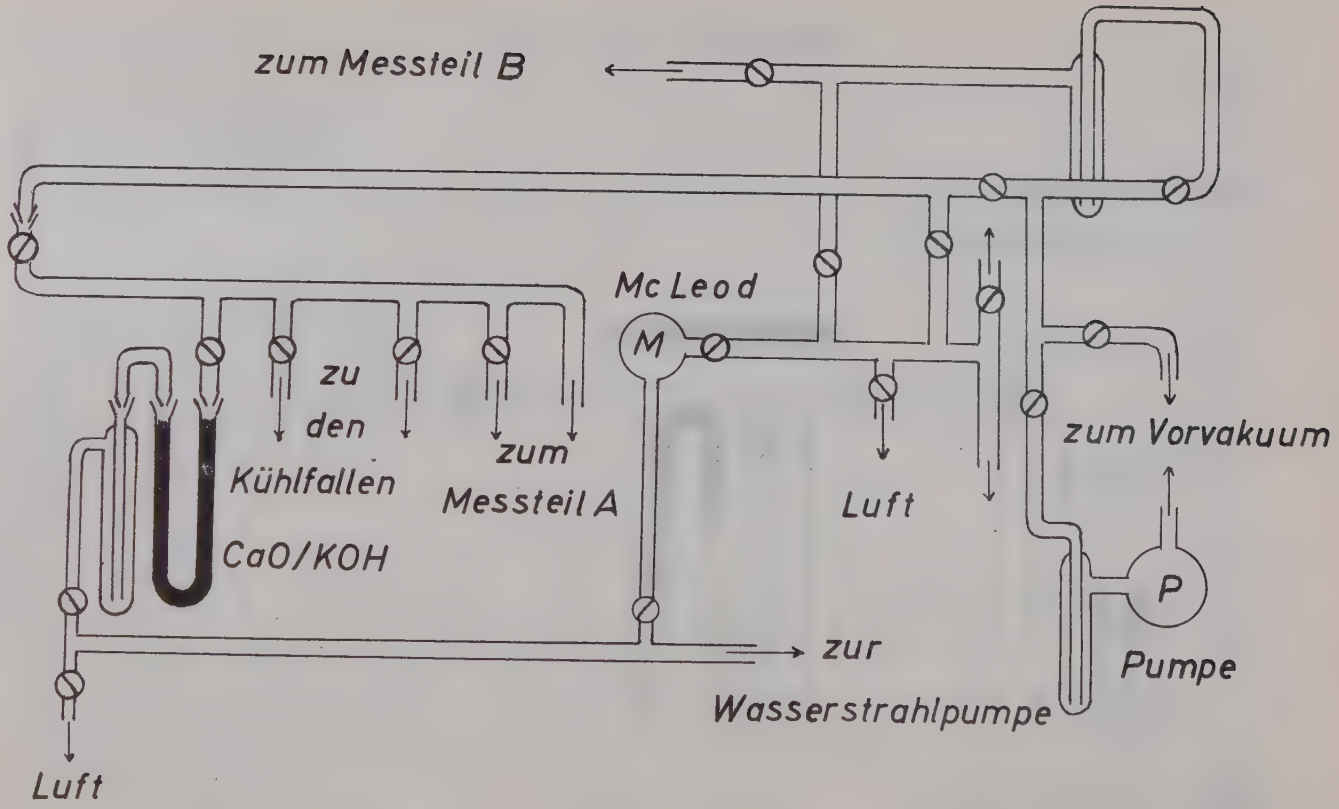


Abb.2 Hochvakuumteil

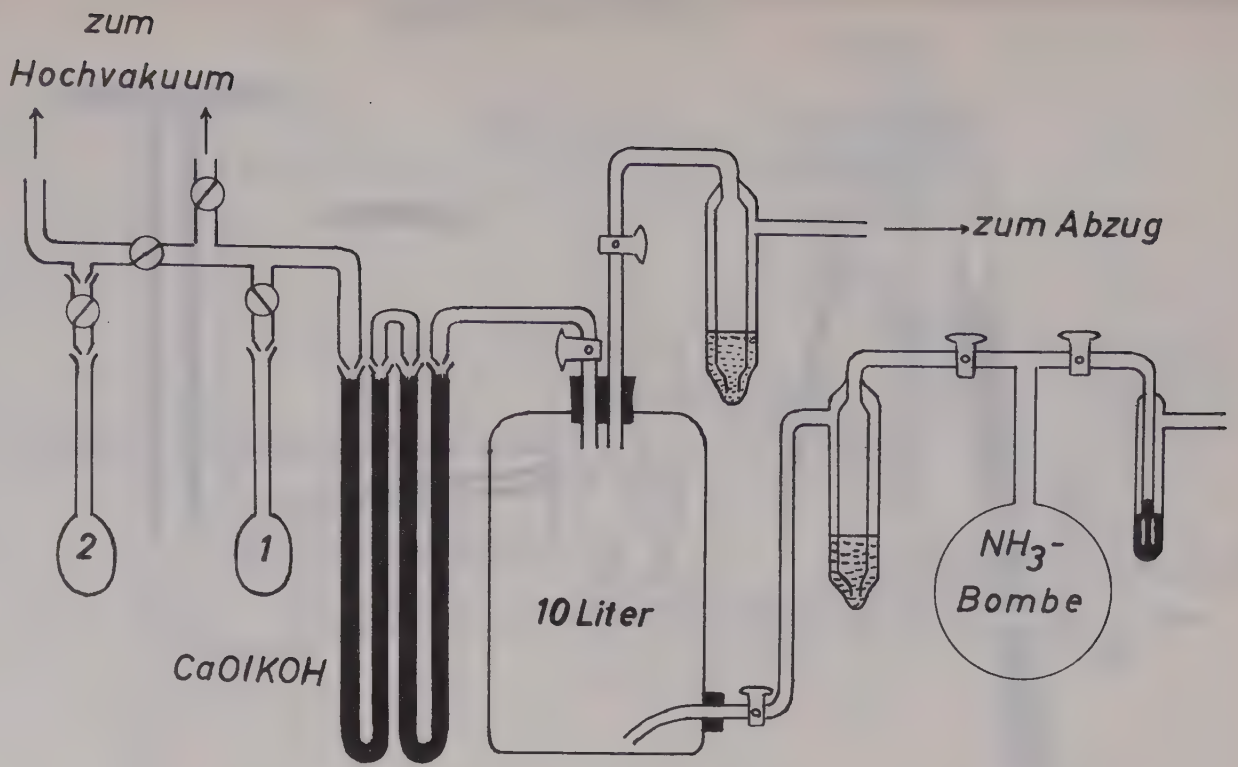


Abb.3 NH_3-Einleitungsanlage

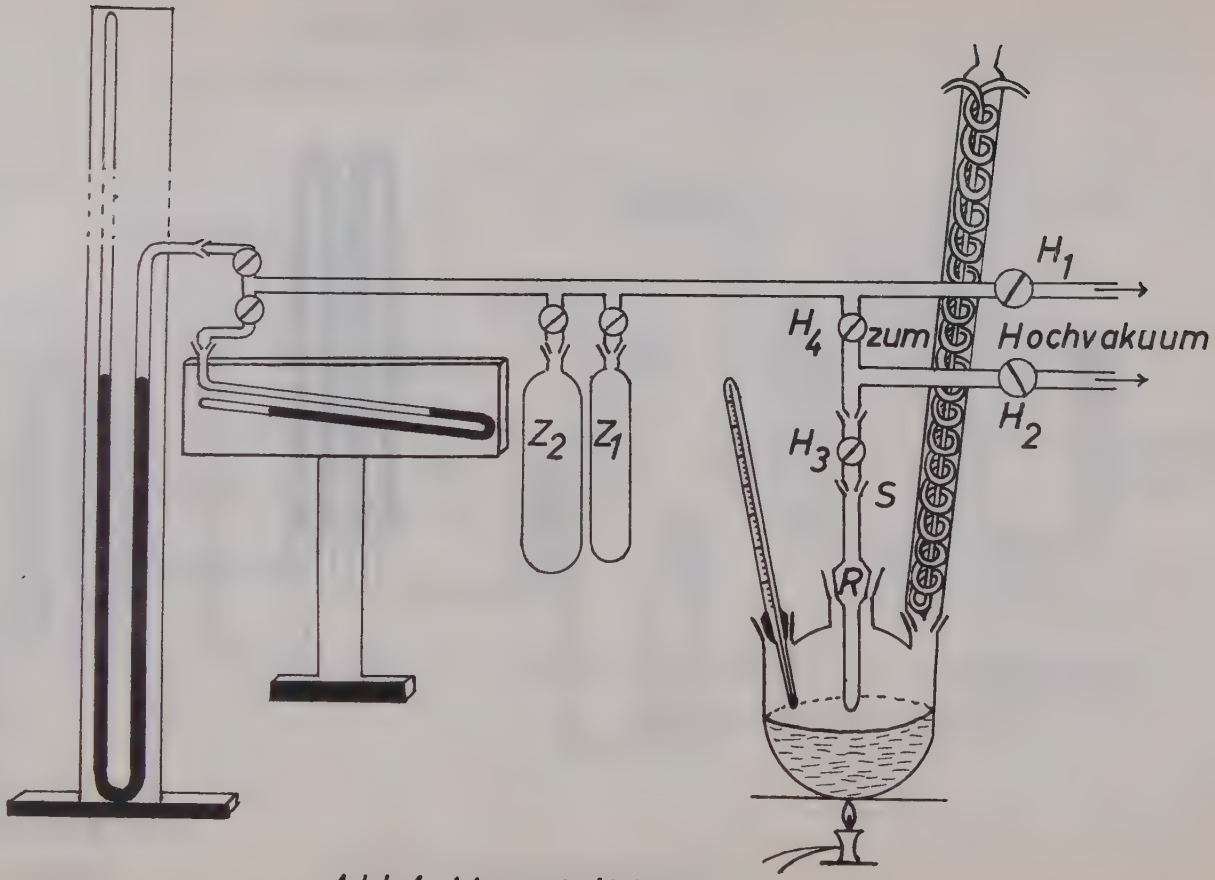


Abb.4 Messteil A

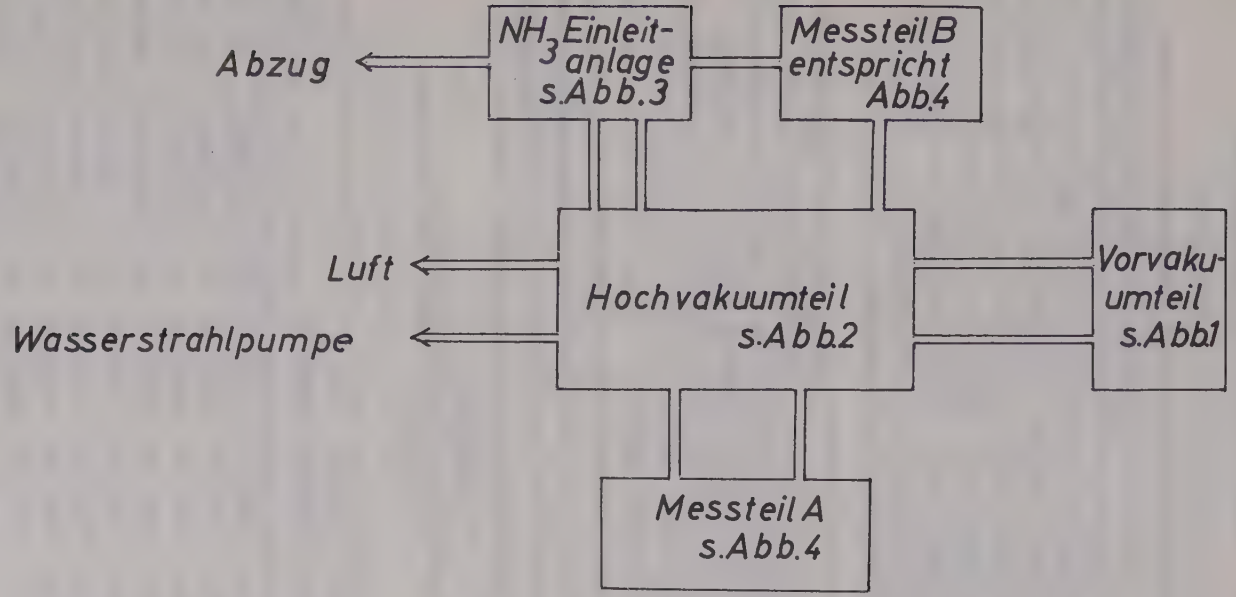


Abb.5 Übersicht

2.) Eichung der tensieudiometrischen Apparatur:

Zur Eichung der Apparatur war erforderlich:

a) Die Bestimmung der Volumina aller Zusatz- und Reaktionsgefäße, b) die Bestimmung des Raumes, der für das Volumen C anzusetzen war, wenn an den Meßteil A das Tensieudiometer angeschaltet war, ferner die Bestimmung des Raumes, der für das Volumen C anzusetzen war, wenn an den Meßteil A das Schrägrohrmanometer angeschaltet war. Ferner wurde bestimmt der Raum, der für das Volumen C anzusetzen war, wenn anstelle des Meßteils A der Meßteil B (unter Anschaltung des Tensieudiometers B) verwendet wurde. Ferner war erforderlich c) die Eichung des Schrägrohrmanometers, d) Eichung der Tensieudiometer A und B.

a) Die Volumina der Gefäße wurden durch Auswägen mit Wasser oder mit Quecksilber bei t° C bestimmt. Jedes Volumen wurde bis zum Hahnansatz gemessen. Die Volumina der Hähne wurden zum Raum C gerechnet. Die in der folgenden Tabelle 1 angeführten Korrekturfaktoren f wurden aus dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von J. D'A n s und R. L a x, 2. Auflage, S. 1487, entnommen. Diese Faktoren geben das Volumen für 18° C in ml an, das einem g H_2O- bzw. Hg-Inhalt der Gefäße entspricht, wenn die Füllung der Gefäße bei t° C und die Wägung mit Messinggewichten in Luft von der Dichte 0,0012 g/cm^3 erfolgt. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist gleich 0,000025 gesetzt.

Tabelle 1

Bestimmung der Volumina aller Zusatz- und Reaktionsgefäße

Gefäß Nr.	Leergew. d.Gefäße g	Füllung	Gesamtgewicht	Füllgewicht	t°C	g	Volumina d.Gefäße ml
1	101,965	Hg	808,413	706,448	19	0,073803	52,138
2	106,663	Hg	816,201	709,538	19	0,073803	52,366
3	91,421	Hg	1088,088	996,667	19	0,073803	73,557
4	80,282	Hg	337,506	257,224	20	0,073815	18,987
5	74,156	H_2O	161,211	87,055	24	1,003622	87,373
6	120,741	H_2O	533,208	412,467	16,5	1,002240	413,391
7	264,330	H_2O	776,772	512,442	17	1,002312	513,627
8	266,517	H_2O	1771,877	1505,360	17	1,002312	1508,840
9	169,466	H_2O	699,350	529,884	26	1,004088	532,050

Fortsetzung von Tabelle 1

Gefäß Nr.	Leergew. d.Gefäße g	Füllung	Gesamtgewicht	Füllgewicht	t°C	g	Volumina d.Gefäße ml
10	102,244	Hg	1291,509	1189,265	23	0,073849	87,826
11	281,034	Hg	1272,001	990,967	22	0,073838	73,171
12	281,213	H_2O	694,107	412,894	21	1,002997	414,131
13	98,713	Hg	910,505	811,792	23	0,073849	59,950
14	81,050	Hg	352,008	270,958	23	0,073849	20,010
15	84,417	Hg	1095,752	1011,335	22,5	0,073843	74,680

b) Bestimmung des Volumens C:

Das Volumen der Rohrleitungen bis zu den Ansatzhähnen der Reaktions- und Zusatzgefäße, bis zum Ansatzhahn vom Hochvakuumteil und bis zur Nullmarke des Druckmeßinstrumentes wird als Volumen C bezeichnet. Dieses Volumen wurde unter Anwendung des B o y l e-M a r i o t t e schen Gesetzes

$$(p_1 v_1)_T = (p_2 v_2)_T$$

auf 2 verschiedenen Wegen bestimmt.

1. Weg:

Zustand 1: v_1 = Volumen B, das ist ein Volumen, das an Raum C angeschlossen wird

p_1 = Druck der Luft im Volumen B

Zustand 2: v_2 = Volumen B + C + E

p_2 = Druck der Luft im Volumen B + C + E

Volumen B war durch Auswägen ermittelt worden (s. Tab. 1). p_1, p_2 und E wurden mit Hilfe des Tensieudiometers gemessen. C wurde berechnet nach der Gleichung:

$$p_1 B = p_2(B + C + E)$$

$$p_1 B = p_2 C + p_2(B + E)$$

$$\frac{p_1 B - p_2(B + E)}{p_2} = C$$

2. Weg:

Zustand 1: v_1 = Volumen C + E_1
p_1 = Druck der Luft im Volumen C + E_1

Zustand 2: v_2 = Volumen C + E_2 + B
p_2 = Druck der Luft im Volumen C + E_2 + B

Volumen B war durch Auswägen ermittelt worden (s. Tab. 1). p_1, p_2, E_1, E_2 wurden mit Hilfe des Tensieudiometers gemessen. C wurde berechnet nach der Gleichung:

$$(C + E_1)p_1 = (C + E_2 + B)p_2$$

$$p_1C + p_1E_1 = p_2C + p_2(E_2 + B)$$

$$p_1C - p_2C = p_2(E_2 + B) - p_1E_1$$

$$C(p_1 - p_2) = p_2(E_2 + B) - p_1E_1$$

$$C = \frac{p_2(E_2 + B) - p_1E_1}{p_1 - p_2}$$

Tabelle 2
Volumen C vom Meßteil A mit Tensieudiometer A

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C ml	v	v^2
1	758	494	9,42	6,15	73,557	122,102	0,546	0,298116
2	758	279	0	3,47	73,557	122,816	0,168	0,028224
3	758	157	9,42	1,96	513,627	122,807	0,159	0,025281
4	758	605	0	7,54	513,627	122,352	0,296	0,087616
5	758	141	9,42	1,73	587,184	123,009	0,361	0,130321
6	758	620	0	7,70	587,184	122,996	0,348	0,121104
7	700	456	8,87	5,68	73,557	122,635	0,013	0,000169
8	700	258	0	3,24	73,557	122,776	0,128	0,016384
9	550	355	6,84	4,40	73,557	122,629	0,019	0,000361
10	550	204	0	2,52	73,557	122,238	0,410	0,168100
11	400	256	4,96	3,20	73,557	122,679	0,031	0,000961
12	400	148,5	0	1,78	73,557	122,736	0,088	0,007744
						Mittel: 122,648	Summe:	0,884381

In den letzten beiden Spalten der Tabellen 2, 3, 4, 5, 6 und 7 sind die Abweichungen der für C gefundenen Einzelwerte vom

Mittel und deren Quadrate angeführt. Bezeichnet man die Abweichung jedes Einzelwertes vom Mittelwert mit v, so ergibt sich für den mittleren Fehler F des Mittelwertes:

$$F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n(n-1)}}$$

Aus dem Wert der Tabelle 2 ergibt sich:

$$F = \pm \sqrt{\frac{0,884381}{132}}$$

$$F = \pm \sqrt{0,006700}$$

$$F = \pm 0,08$$

Volumen C = 122,65 ± 0,08 ml

Tabelle 3
Volumen C vom Meßteil A mit Schrägrohrmanometer

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C ml	v	v^2
1	756	281	0	1,70	73,557	122,570	0,047	0,002209
2	756	32,6	0	0,21	73,557	123,196	0,673	0,452929
3	756	200	0	1,22	587,184	122,312	0,211	0,044521
4	756	55,5	2,85	0,35	1582,397	122,324	0,199	0,039601
5	756	217,6	2,85	1,37	1582,397	122,467	0,056	0,003136
6	700	260,7	0	1,64	73,557	122,309	0,213	0,045369
7	655	243,9	0	1,54	73,557	122,443	0,080	0,006400
8	603	224,6	0	1,40	73,557	122,527	0,004	0,000016
9	545	203,1	0	1,28	73,557	122,546	0,024	0,000576
10	500	186,4	0	1,17	73,557	122,583	0,060	0,003600
11	450	167,9	0	1,06	73,557	122,528	0,005	0,000025
12	410	153,1	0	0,96	73,557	122,468	0,055	0,003025

Mittel: 122,523 Summe: 0,601407

$$F = \pm \sqrt{\frac{0,601407}{132}} \qquad F = \pm \sqrt{0,004556} \qquad F = \pm 0,07$$

Volumen C = 122,52 ± 0,07 ml

Tabelle 4

Volumen C vom Meßteil B mit Tensieudiometer B

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C ml	v	v^2
1	757	310,5	0	4,38	87,373	121,263	0,254	0,064516
2	757	601	0	8,45	500,764	121,532	0,015	0,000225
3	757	464,5	10,64	6,53	87,373	121,585	0,068	0,004624
4	757	186	10,64	2,60	413,391	121,401	0,116	0,013456
5	757	265,8	10,64	3,73	413,391	121,944	0,427	0,182329
6	757	160	10,64	2,23	500,764	121,314	0,203	0,041209
7	710	291	0	4,07	87,373	121,735	0,218	0,047524
8	640	263,	0	3,68	87,373	121,566	0,049	0,002401
9	595	245	0	3,43	87,373	121,389	0,128	0,016384
10	720	441,5	10,08	6,17	87,373	121,155	0,362	0,131044
11	655	400,5	9,17	5,61	87,373	121,360	0,157	0,024649
12	853	354	8,16	4,96	87,373	121,959	0,442	0,195364
						Mittel: 121,517	Summe:	0,723725

$$F = \pm\sqrt{\frac{0,723725}{132}} \qquad F = \pm\sqrt{0,005483} \qquad F = \pm 0,08$$

Volumen C = 121,52 ± 0,08 ml

Beim Meßteil B wurden später noch mehrere bauliche Veränderungen vorgenommen, so daß noch die Volumina C', C'', C''' geeicht werden mußten.

Tabelle 5

Volumen C' vom Meßteil B mit Tensieudiometer B

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C' ml	v	v^2
1	750,5	361	10,57	5,08	87,373	65,322	0,541	0,292681
2	750,5	101	10,57	1,41	500,764	65,877	0,014	0,000196
3	750,5	414	0	5,82	87,373	65,197	0,666	0,443556
4	748,5	650,5	0	9,16	500,764	66,285	0,422	0,178084

Fortsetzung von Tabelle 5

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C' ml	v	v^2
5	750,5	634,5	0	9,03	413,391	66,547	0,684	0,467856
6	748,0	538	0	7,59	413,391 87,373	66,398	0,535	0,286225
7	750,5	119	10,57	1,67	413,391	65,652	0,211	0,044521
8	750,5	216,5	10,57	3,05	413,391 87,373	66,610	0,747	0,558009
9	748,5	361,5	10,56	5,07	87,373	65,928	0,065	0,004225
10	748,5	413	0	5,82	87,373	65,157	0,706	0,498436
11	757	383,5	0	5,40	73,557	66,239	0,376	0,141376
12	748,5	393,5	10,56	5,52	73,557	65,388	0,475	0,225625
13	748,5	457,5	10,56	6,44	52,366	65,291	0,572	0,327184
14	759,3	323	0	4,55	52,366	66,185	0,322	0,103684

Mittel: 65,863 Summe: 3,571658

$$F = \pm \sqrt{\frac{3,571658}{196}} \qquad F = \pm \sqrt{0,018222} \qquad F = \pm 0,13$$

Volumen C' = 65,86 ± 0,13 ml

Tabelle 6

Volumen C'' vom Meßteil B mit Tensieudiometer B

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C'' ml	v	v^2
1	758,0	385,0	10,70	5,45	87,826	74,533	0,003	0,000009
2	565,0	280,0	7,98	3,96	87,826	74,356	0,180	0,032400
3	700,5	353,0	9,89	5,00	87,826	74,359	0,177	0,031329
4	630,5	315,5	8,93	4,47	87,826	74,568	0,032	0,001024
5	757,0	395,5	0	5,59	87,826	74,686	0,118	0,013924
6	395,5	210,0	0	2,98	87,826	74,600	0,064	0,004096
7	703,7	368,5	0	5,22	87,826	74,669	0,133	0,017689
8	368,5	196,0	0	2,78	87,826	74,516	0,020	0,000400

Mittel: 74,536 Summe: 0,100871

$$F = \pm \sqrt{\frac{0,100871}{56}} \qquad F = \pm \sqrt{0,0018013} \qquad F = \pm 0,04$$

Volumen C'' = 74,54 ± 0,04 ml

Tabelle 7

Volumen C''' vom Meßteil B mit Tensieudiometer B

Nr.	p_1 Torr	p_2 Torr	E_1 ml	E_2 ml	B ml	C''' ml	v	v^2
1	758,0	448,0	10,69	6,32	74,680	90,919	0,130	0,016900
2	531,5	307,5	7,49	4,34	74,680	90,702	0,087	0,007569
3	642,0	375,0	9,05	5,28	74,680	90,522	0,267	0,071289
4	688,0	404,0	9,70	5,70	74,680	90,845	0,056	0,003136
5	757,0	332,5	0	4,70	74,680	90,643	0,146	0,021316
6	331,0	147,5	0	2,09	74,680	90,817	0,028	0,000748
7	691,5	304,5	0	4,30	74,680	90,613	0,176	0,030976
8	304,5	136,0	0	1,91	74,680	90,616	0,173	0,029929
9	755,6	609,5	0	8,60	414,131	90,669	0,120	0,014400
10	611,0	494,5	0	6,96	414,131	90,606	0,183	0,033489
11	494,5	400,5	0	5,65	414,131	91,548	0,759	0,576081
12	400,0	325,0	0	4,60	414,131	90,969	0,180	0,032400
						Mittel: 90,789	Summe:	0,838269

$$F = \pm\sqrt{\frac{0,838269}{132}} \qquad F = \pm\sqrt{0,006351} \qquad F = \pm 0,08$$

Volumen C''' = 90,79 ± 0,08 ml

c) Eichung des Schrägrohrmanometers:

Am Schrägrohrmanometer wurden die Drucke folgendermaßen bestimmt: Man liest mit Hilfe von Millimeterpapier, das parallel zu den Schenkeln des Instrumentes angebracht wird, die Verschiebung des Quecksilbermeniskus auf einem Schenkel gegen die Nullmarke (Stand bei vollem Vakuum) in mm ab und berechnet aus dieser Länge Δl und dem Steigungswinkel α den zugehörigen Druck nach der Gleichung: $p = 2 \Delta l \cdot \sin \alpha$. Diese Gleichung ist nur gültig, falls die Schenkel des Schrägrohrmanometers in ihrer ganzen Länge gerade und parallel zueinander sind und unter der Voraussetzung, daß man die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° C und der Meßtemperatur vernachlässigen kann. Der Steigungswinkel α wird für das Schrägrohrma-

nometer als Eichgröße ermittelt, da er sich bei einem an die Apparatur angeschlossenen Instrument nicht mehr ändert. Zur Messung von α wird ein Bogen Millimeterpapier unter Zuhilfenahme eines Lotes genau horizontal und vertikal hinter dem Schrägrohrmanometer angebracht. Die waagerechten und senkrechten Linien auf dem Millimeterpapier bilden mit den Schenkeln des Schrägrohrmanometers rechtwinklige Dreiecke, deren Hypothenusen die Strecken Δl sind. Zu jedem Δl läßt sich aus dem zugehörigen Dreieck das Verhältnis der Katheten ablesen. tgα = Gegenkathete/Ankathete.

α und sin α werden aus den Tabellen der trigonometrischen Funktionen entnommen.

Tabelle 8

Bestimmung des Schrägrohrmanometer-Steigungswinkels

Nr.	Gegenkathete	Ankathete	tg α
1	60 mm	400 mm	0,15000
2	55 mm	365 mm	0,15068
3	50 mm	335 mm	0,14925
4	45 mm	305 mm	0,14754
5	40 mm	270 mm	0,14815
6	35 mm	235 mm	0,14894
7	30 mm	200 mm	0,15000
8	25 mm	167,5 mm	0,14925
9	20 mm	130 mm	0,15385
10	15 mm	97,5 mm	0,15384

tg α = 0,15015 α = $8^{o}32'20''$ sin α = 0,14848

Da bei einem Schrägrohrmanometer mit kleinem Neigungswinkel α mit dem Auftreten von Reibung und Adhäsion zu rechnen ist, wurde zur Kontrolle noch eine Eichkurve aufgenommen. Zu diesem Zweck wurden in das Reaktionsgefäß der Apparatur einige ml Wasser eingefüllt und Δl in Abhängigkeit von der Temperatur des Wassers gemessen. Aus den Temperaturwerten konnte an Hand einer Tabelle für H_2O-Dampfdrucke der theore-

tische p-Wert zu jedem Δl angegeben werden. Nun wurde Δl über p_{H_2O} als Eichkurve aufgetragen. Diese Eichkurve wurde bei allen Druckmessungen mit dem Schrägrohrmanometer benutzt und nicht die Gleichung: $p = 2 \Delta l \sin \alpha$. In die letzte Spalte der Tabelle 9 wurden zum Vergleich die p-Werte eingetragen, die sich aus der Gleichung $p = 2 \Delta l \sin \alpha$ zu den gemessenen Δl-Werten errechnen ließen. Man erkennt, daß deutliche Abweichungen bestehen zwischen den errechneten und den tatsächlichen p-Werten. Die Eichkurve bildet keine gerade Linie, wie es bei Gültigkeit der Gleichung $p = 2 \Delta l \sin \alpha$ der Fall sein müßte.

Tabelle 9
Eichung des Schrägrohrmanometers

Nr.	$t^{\circ}C$ H_2O	Δl mm	p_{H_2O} Torr Eichkurve	p Torr Gleichung
1	15	42,o	12,78	12,472
2	25	77,5	23,75	23,014
3	27	88,0	26,73	26,132
4	39	144,0	52,44	42,762
5	37	140,0	47,06	41,574
6	36	137,0	44,55	40,684
7	34	130,0	39,89	38,605
8	32	116,0	35,65	34,447
9	30	107,0	31,81	31,775
10	27	92,0	26,73	27,320
11	25,5	83,0	24,50	24,648
12	22	66,0	19,82	19,599
13	19	54,0	16,47	16,036
14	16	45,0	13,63	13,363
15	15	42,0	12,78	12,472
16	11	33,0	9,84	9,800
17	6	23,5	7,01	6,979
18	- 2	14,5	3,95	4,306
19	- 9	8,0	2,13	2,376
20	-13	5,0	1,49	1,485
21	-31	1,0	0,25	0,297

Eichkurve des Schrägrohrmanometers s. Abb. 6.

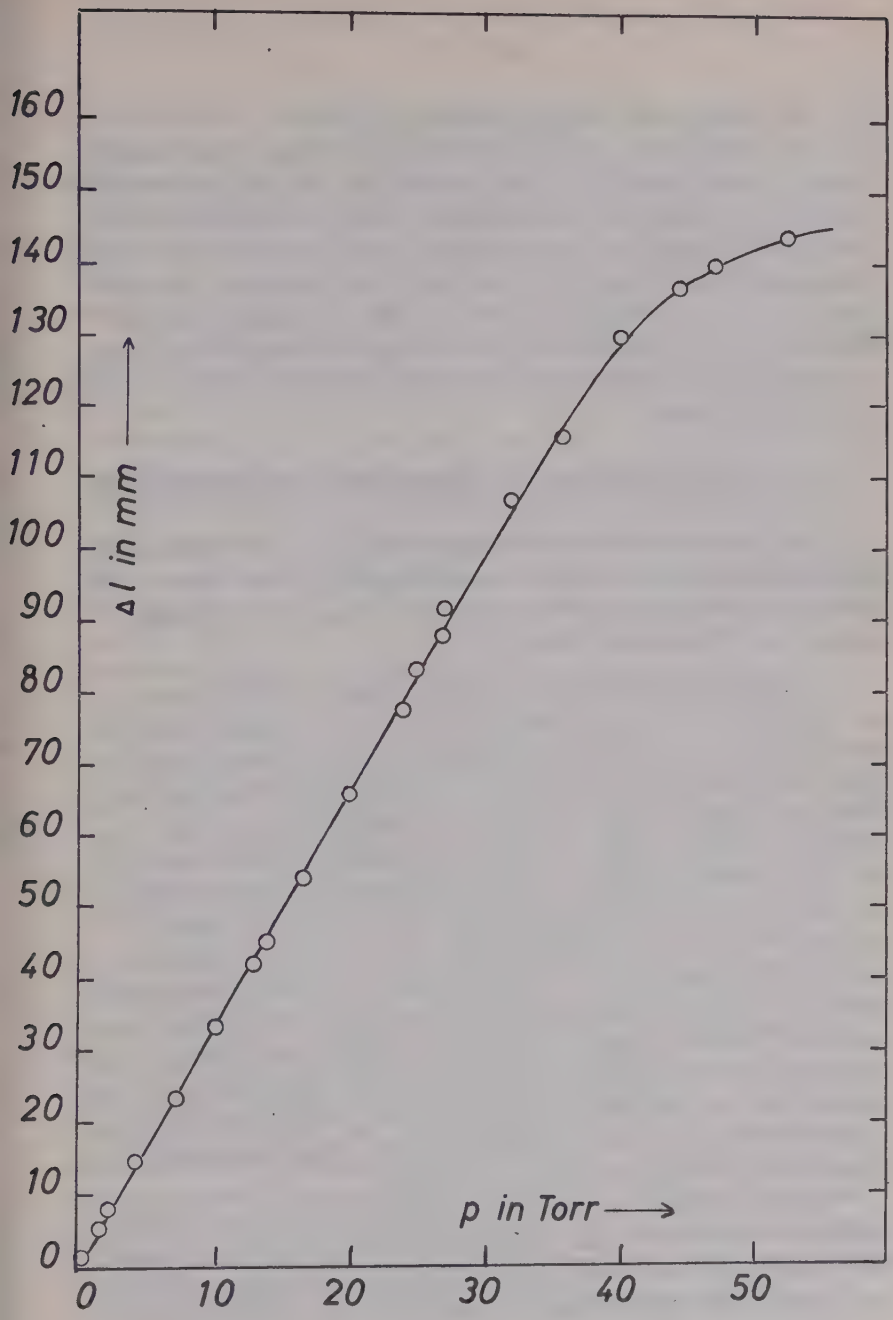


Abb.6 Eichkurve für das Schrägrohrmanometer

d) Eichung der Tensieudiometer A und B:

Die ml-Skalen, an denen das Volumen E der Tensieudiometer abgelesen werden sollten, wurden vor der Füllung der Instrumente mit Quecksilber-Einwaagen nachgeeicht. Es stellte sich dabei heraus, daß die Abweichungen unter der Grenze der Ablesegenauigkeit lagen, so daß für alle Messungen die Skalenangaben als richtig angenommen werden konnten. Die ml-Skala war in gleicher Weise wie es bei Büretten üblich ist, in das Glas eingeätzt worden, konnte sich also weder verschieben noch verändern.

Bau und Funktionsweise der Ammoniak-Extraktionsapparatur:

Die Ammoniak-Extraktionsapparatur wurde als eine an die Hochvakuumapparatur anschließbare Hilfsapparatur gebaut. Sie bestand aus drei Teilen: a) Extraktionsteil, b) Substanzkolben, c) Vorlage (s. Abb. 7).

a) Der Extraktionsteil enthält eine 1G4-Glasfilternutsche von ca. 3 cm Durchmesser, die in das untere Drittel einer Kugel von 50-70 ml Fassungsvermögen eingeschmolzen ist. Unter der Kugel geht ein enges U-förmig gebogenes Rohr ab. Über der Kugel befindet sich ein senkrechtes ca. 3 cm weites Rohr, das in etwa 15 cm Höhe einen NS 29 Mantelschliff für den Substanzkolben (b) und kurz darunter zwei waagerechte Ansätze trägt, die miteinander einen rechten Winkel bilden. Der eine von diesen Ansätzen (in der Abb. um 90° gedreht gezeichnet) dient dazu, die ganze Extraktionsapparatur über ein Kniestück und einen Vakuumhahn an die Hochvakuumapparatur anzuschließen, der andere, U-förmige Ansatz ist mit dem unterhalb der Kugel beginnenden engen gebogenen Rohr verbunden. In dem waagerechten Teil dieser U-Rohr-Verbindung sind zwei Hähne H_1 und H_2 enthalten und zwischen diesen eine Abzweigung, die zur Vorlage (c) führt.

c) Die Vorlage besteht aus einem gewöhnlichen, geraden Destillationsvorstoß und einem daran angeschlossenen langhalsigen Rundkolben von 70-100 ml Fassungsvermögen. Vom Vorstoß führt eine Verbindung zur Hochvakuumapparatur zurück.

Wenn die beiden Hähne H_1 und H_2 geschlossen sind, dann sind Extraktionsteil und Vorlage vollständig voneinander getrennt, aber jeder Teil für sich an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Die ganze Extraktionsapparatur kann um 180° gedreht werden, wobei der waagerechte Ansatz vom Extraktionsteil, der über das Kniestück eine Verbindung zur Hochvakuumapparatur herstellt, als Drehachse dient.

Zu Beginn eines Extraktionsversuchs wird die beschriebene Extraktionsapparatur so an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, daß der Substanzkolben nach unten zeigt und in ein Kältebad eingetaucht werden kann. Die in den Kolben vorher eingewogene Substanz wird nach dem Evakuieren bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 mit gasförmigem Ammoniak bei -30° C zu einem lockeren voluminösen Pulver aufgebaut. Dann wird die Extraktionsapparatur um 180° gedreht. Dabei fällt das lockere Pulver aus dem Substanzkolben auf die Glasfilternutsche. Es kann nicht in die Schliffrille oder in die waagerechten Ansätze des Extraktionsteils gelangen, da der Substanzkolben mit einem Kernschliff, der durch ein Glasrohr von einem Durchmesser unter 29 mm verlängert ist, in den Mantelschliff des Extraktionsteiles eingesetzt wird. Die Substanz wird nicht gleich auf der Glasfilternutsche aufgebaut, weil die Aufbaureaktion bei den untersuchten Stoffen so stark exotherm verläuft, daß die Gefahr thermischer Spannungen für die eingeschmolzene Glasfilternutsche besteht.

Die Glasfritte mit der aufgebauten Substanz wird nun ins Methanol-CO_2-Kältebad getaucht. Es werden je nach Einwaage 30-70 ml flüssiges Ammoniak auf der Substanz kondensiert, so daß der Kugelteil über der Fritte annähernd gefüllt ist. Nun wird immer noch bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 die Vorlage von der Hochvakuumapparatur aus über den Vorstoß evakuiert. Der Extraktionsteil wird mit einem der Manometer zur Druckkontrolle verbunden. Das Kältebad wird vom Extraktionsteil weggenommen, unter die Vorlage gesetzt und H_1 geöffnet. Das flüssige Ammoniak wird unter seinem eigenen Dampfdruck durch den silikongefetteten Hahn H_1 in den Vorlagekolben C gepreßt. Es wird H_1 geschlossen, H_2 geöffnet, das

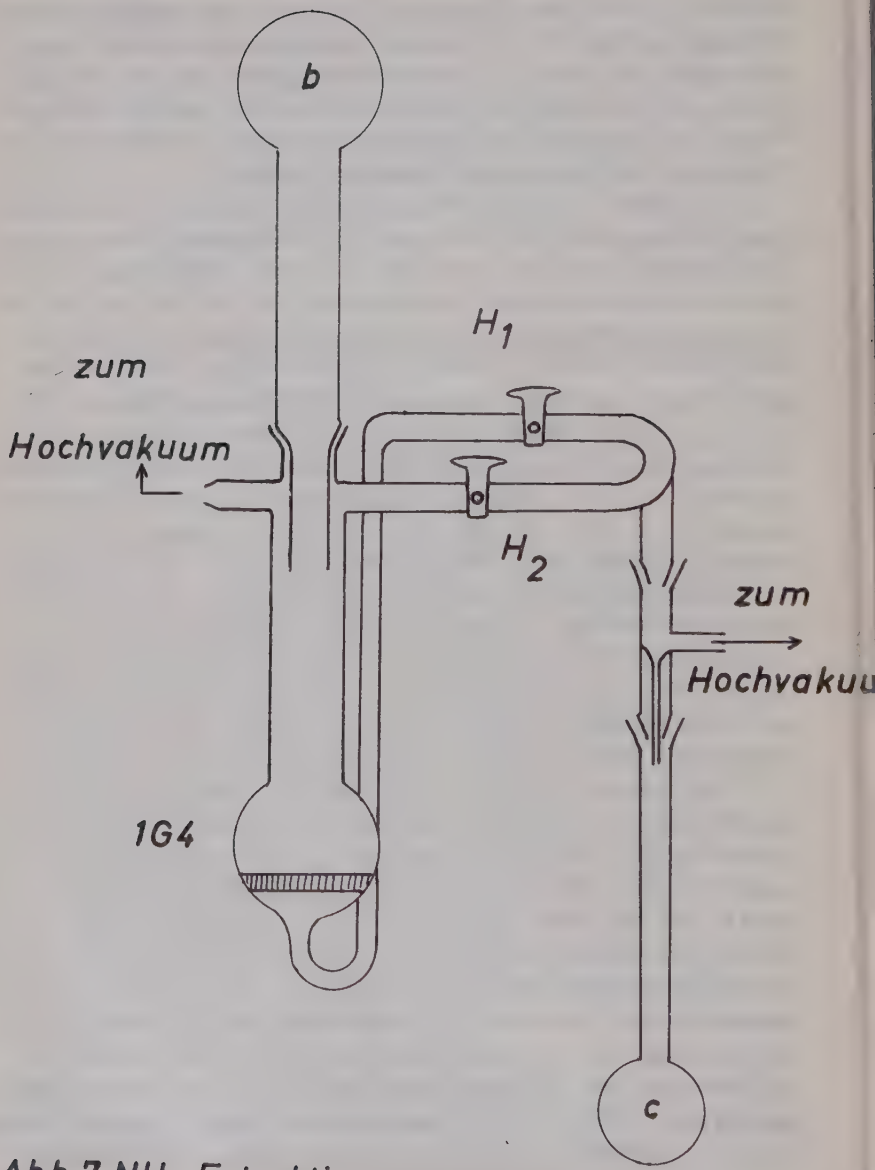


Abb.7 NH_3-Extraktionsapparatur

Kältebad zurück zum Extraktionsteil gesetzt und das Ammoniak aus dem Vorlagekolben auf diesem Wege auf die Fritte zurückdestilliert. Bei 50 ml Ammoniak dauert ein Umlauf etwa eine Stunde. Immer dann, wenn das flüssige Ammoniak im Extraktionsteil sich befindet und die Vorlage C trocken ist, besteht die Möglichkeit, bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 den Vorlagekolben C gegen einen anderen auszuwechseln. Der neue Kolben wird über die Vorstoßleitung von der Hochvakuumapparatur aus evakuiert, bevor die Extraktion fortgesetzt wird. Auf diese Weise läßt sich prüfen, ob noch etwas extrahiert wird, oder ob der Versuch beendet werden kann. Bei Verwendung gewogener Vorlagekolben läßt sich so auch die Gesamtmenge des extrahierten Anteils ermitteln. Diese Zahl gestattet zusammen mit den Analysenergebnissen der löslichen und unlöslichen Anteile Rückschlüsse auf den Ablauf der zu untersuchenden Ammonolyse.

Bau und Funktionsweise des Kryostaten:

Der verwendete Kryostat wurde von H. M a t t h i e s im Rahmen seiner Diplomarbeit konstruiert. In der vorliegenden Arbeit wurde er erstmalig praktisch erprobt.

Der Kryostat (Abb. 8) besteht aus einem mechanischen und einem elektrischen Teil. Der mechanische Teil ist eine sehr einfache Anordnung: Es wird ein kleiner Dewar (Durchmesser innen = 5,5 cm) in einen großen Dewar (Inhalt 2 Liter) hineingehängt. Der große Dewar enthält ein breiiges Methanol-CO_2-Gemisch von -78° C als Kältespeicher, der innere Dewar das Reaktionsgefäß R mit der Substanzprobe, ein Kontaktthermometer K (-59° C bis + 30° C), einen von einem Rührmotor angetriebenen Spiralrührer S, einen Tauchsieder T als Heizquelle und ein Kontrollthermometer C. Diese 5 Teile tauchen in ein Methanolbad ein, dessen Temperatur konstant gehalten werden soll. Dieses wird im folgenden als Regelbad bezeichnet. Da der Kälteübergang aus dem äußeren großen Dewar durch die Wand des kleinen Dewar zum Regelbad zu gering ist, wird ein Cu-Bügel von passender Breite als Kälte-

leiter eingehängt. Bei Verwendung eines Tauchsieders von maximal 3,6 Watt Heizleistung wurden Cu-Bügel von 4 cm Breite für -59 bis -40° C, von 2 cm Breite für -40° C bis -20° C verwendet. Beide Dewars wurden zur Wärmeisolation mit einem gemeinsamen Deckel aus 4 cm starkem Styropor abgedichtet. Styropor ist ein federleichter, ideal wärmeisolierender Kunststoff auf Polystyrolbasis. Er wurde von der Firma Friedr. Nafzger, Hamburg, bezogen. Mit einem Korkbohrer ließen sich die nötigen Bohrungen für Trockeneiseinfüllstutzen E und die 5 Teile, die in den inneren Dewar hineingeführt werden müssen, vornehmen.

Der elektrische Teil des Kryostaten besteht aus einem Kasten, der die Schaltanordnung für Kontaktthermometer, Tauchsieder und Rührmotor enthält. Sämtliche Teile im Schaltkasten wurden mit einem Lötkolben verlötet. Man versteht die Schaltskizze (s. Abb. 9) am besten, wenn man sie in drei Stromkreise aufteilt:

Kreis 1 (1,2,3,4) ist der Kreis für den Rührmotor. Er besteht aus Stromquelle (1) (Akkuleitung 6 V), Vorwiderstand (3), Schalter (2) und Rührmotor (4). Der Schalter liegt so, daß alle 3 Stromkreise durch ihn gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden, der Vorwiderstand ist ein Drehwiderstand, durch den die Drehzahl des Rührmotors reguliert wird.

Kreis 2 (1,2,5,6,7.8,9,10,11) ist der Stromkreis für die Kühlphase des Kryostaten. Er besteht aus Stromquelle (1), Schalter (2), Sicherung (5), Kontaktthermometer (6), 2 Germaniumdioden (7,8), Telephonrelais (9) und einer grünen Kontrollampe (10) mit Parallelwiderstand (11). Wenn das Kontaktthermometer, weil es im Regelbad zu warm geworden ist, Kontakt gibt, fließt der Strom über die Germaniumdioden durch die Relaisspule, der Anker vom Relais zieht an. Dadurch wird die Kontaktfeder b an die Kontaktfeder a gezogen und der Stromkreis für die parallelgeschaltete grüne Kontrollampe geschlossen, welche aufleuchtet und die Kühlphase anzeigt. Gleichzeitig wird eine Unterbrechung zur Kontaktfeder c erreicht. Die beiden Germaniumdioden schützen das Kontaktthermometer. Diode 2 (7) stoppt bei falscher Polung der Batterie

den Stromdurchgang, Diode 1 (8) gehört zur Relaisspule und fängt den beim Ausschalten der Spule durch Induktion entstehenden enormen Spannungsstoß (I wird plötzlich ≈ 0, dI/dT wird sehr groß, $U_{ind.}$ wird ebenfalls sehr groß), bei dem sogar Funkenbildung auftreten könnte, ab, indem sie den Stromstoß kurzschließt. Für die Auswahl der passenden Dioden gelten folgende Regeln: Der maximale Durchlaßstrom laut Tabelle soll größer sein als der aus Betriebsspannung und Innenwiderstand der Relaisspule errechnete Betriebsstrom. Die maximale Sperrspannung soll mehr als doppelt so groß wie die Betriebsspannung des Gerätes sein.

Kreis 3 (1,2,5,6,12,13) ist der Stromkreis für die Heizphase des Kryostaten. Er besteht aus Stromquelle (1), Schalter (2), Sicherung (5), Kontaktthermometer (6), Tauchsieder (12) und einer roten Kontrollampe (13). Wenn das Kontaktthermometer keinen Kontakt mehr gibt, weil es im Regelbad zu kalt geworden ist, fließt der Strom nicht durch die Relaisspule, der Anker läßt die Kontaktfeder b los. Sie fällt gegen die Kontaktfeder c und schließt den Stromkreis für den Tauchsieder und die ihm parallelgeschaltete rote Kontrollampe, welche nun aufleuchtet. Der Tauchsieder heizt solange, bis das Kontaktthermometer wieder Kontakt gibt und Kreis 2 geschlossen wird.

Technische Daten für Schaltanordnung:
Relais: 13420 Wdg (880 Ω); Germaniumdioden: 0 A 81 (Valvo); Tauchsieder: 10 Ω; Lampen: 7 V, 0,3 A; R_1: Drehwiderstand 25 Ω; R_2: Drehwiderstand 20 Ω; Sicherung: 0,5 A - 1,0 A.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese Regelschaltung zuverlässig bei Temperaturabweichungen von $\pm 0{,}1^{\circ}$ C anspricht. Um diese Empfindlichkeit für das Reaktionsgefäß R zu garantieren, ist es erforderlich, das Reaktionsgefäß in unmittelbarer Nähe vom Kontaktthermometer K anzuordnen und mit Hilfe des Rührers S eine gründliche Durchmischung der Regelbadflüssigkeit zu bewirken. Der Styropor-isolierte Kryostat verbraucht bei durchschnittlicher Qualität des großen Dewar in 24 Stunden ca. ein halbes kg Trockeneis. Er läuft mit einer Trockeneisfüllung maximal 60 Stunden. Man füllt das Trockeneis, ohne den Betrieb zu unterbrechen oder den Deckel zu heben, durch eine Bohrung des Deckels (Einfüllstutzen E) mit Hilfe eines feuerhakenähnlichen gebogenen Messingdrahtes M als Stocher nach.

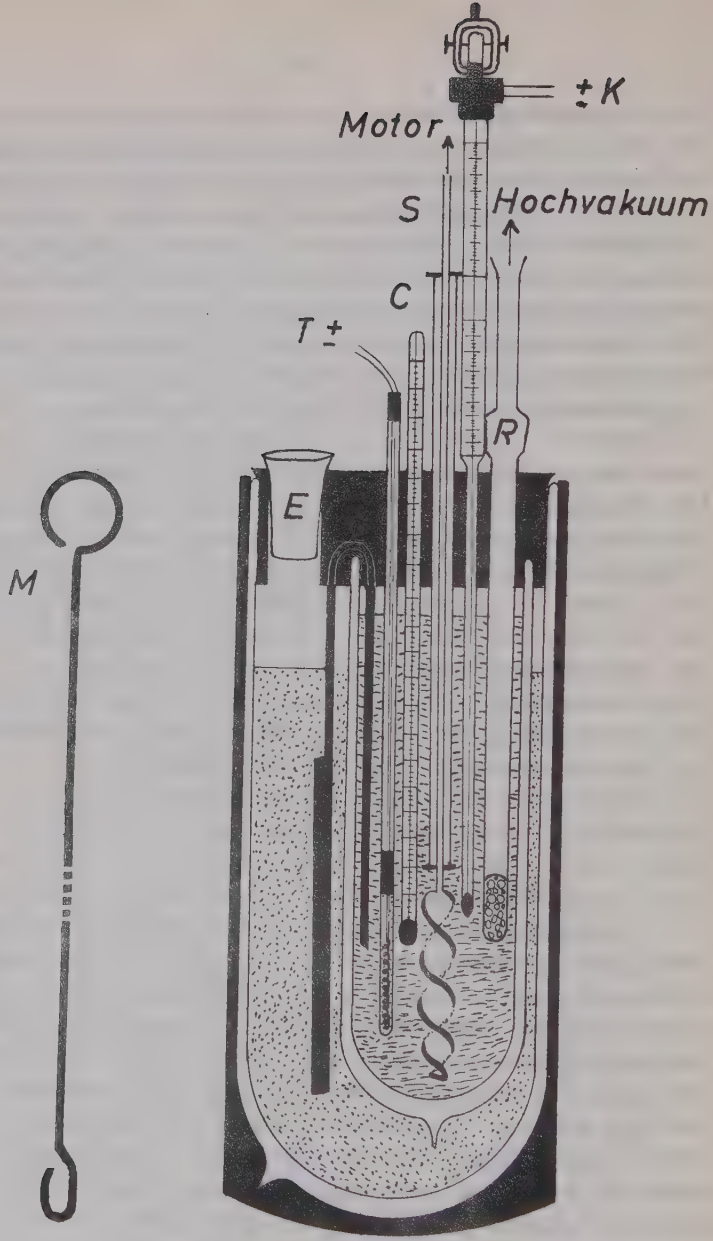


Abb.8 Kryostat nach H. Matthies

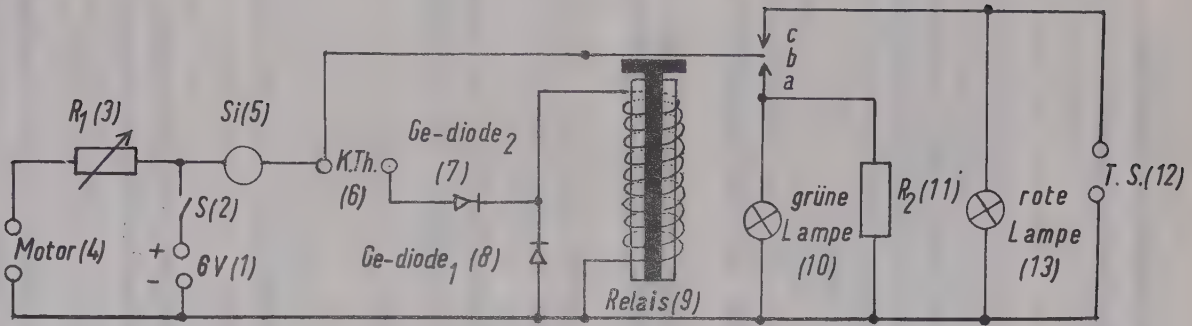


Abb.9 Schaltskizze

Darstellung, Reinigung und Analyse der Ausgangssubstanzen

Als Ausgangssubstanzen wurden Vanadintrichlorid und Vanadintribromid benötigt. Da die wasserfreien Vanadinhalogenide auch heute noch zu den schwerzugänglichen Stoffen gehören, werden immer wieder neue Darstellungsverfahren ausgearbeitet. Die z. Zt. gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von Vanadintrichlorid sind:

1.) Darstellung nach J. M e y e r und R. B a c k a (3) durch thermische Dissoziation von Vanadintetrachlorid. Das Vanadintetrachlorid wird im Verbrennungsrohr aus den Elementen dargestellt.

2.) Darstellung aus Vanadinpentoxid und Dischwefeldichlorid im Bombenrohr nach H. F u n k und Chr. M ü l l e r (14) 1940.

3.) Darstellung aus Vanadinpentoxid und Dischwefeldichlorid am Rückfluß nach H. F u n k und W. W e i ß (66) 1959.

Das z. Zt. gebräuchlichste Verfahren zur Darstellung von Vanadintribromid ist die Synthese aus den Elementen und und zwar

1.) nach F. E p h r a i m und E. A m m a n n (2) im Verbrennungsrohr und

2.) nach J. M e y e r und R. B a c k a (3) im Kolben.

Ich verwandte zur Darstellung des Vanadintrichlorids die beiden folgenden Verfahren.

Darstellung von Vanadintrichlorid nach H. F u n k und Chr. M ü l l e r (14)

$$2\ V_2O_5 + 6\ S_2Cl_2 = 4\ VCl_3 + 5\ SO_2 + 7\ S$$

Es wurden 7 g Vanadinpentoxid und 20 ml Dischwefeldichlorid in ein Bombenrohr eingefüllt, das 2 mm Wandstärke, 55 cm Länge und 24 mm lichte Weite hatte. Nach dem Zuschmelzen

wurde das Rohr in ein Stahlrohr als Schutzmantel gebracht und im Bombenofen 6 Stunden auf 300° C erhitzt. Das erkaltete Rohr wurde geöffnet, das überschüssige Dischwefeldichlorid abgegossen und das Vanadintrichlorid fünfmal mit je 10 ml Kohlendisulfid ausgewaschen. Unter Zwischenschalten eines Trockenturmes wurde das Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Das trockene Reaktionsprodukt, das noch stark nach Kohlendisulfid roch, wurde in einen Schliffkolben gebracht und im Vakuum einer Ölpumpe 5 Stunden auf 150° C erhitzt. Der beigemengte Schwefel verflüchtigte sich hierbei. Das so gereinigte Produkt war völlig geruchlos und bildete kompakte Aggregate aus violetten Kristallen. Die Analyse des erhaltenen Präparates ergab 32,32 % V und 67,46 % Cl (s. Tab. 10, S. 58). Das Präparat wurde für die isothermen und isobaren Abbauten der Verbindung $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ verwendet.

Darstellung von Vanadintrichlorid
nach H. F u n k und W. W e i ß (66)

Es wurden 36 g feinpulveriges reines Vanadinpentoxid mit 80 ml Dischwefeldichlorid (ρ = 1,68) unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Dischwefeldichlorid wurde dann abgegossen, größere Brocken wurden zerdrückt und das Präparat zur Reinigung 8 Stunden im Soxhlet mit trockenem CS_2 extrahiert. Dabei wurden etwa 60 g dunkelviolettes feinkristallines Vanadintrichlorid erhalten, das aber noch etwas Schwefel enthielt. Das Rohprodukt wurde mit frischem Dischwefeldichlorid im Überschuß in ein Bombenrohr gefüllt und nach dem Abschmelzen noch 6 Stunden auf 240° C erhitzt. Da hierbei praktisch kein SO_2-Druck mehr auftritt, können größere Ansätze in einem Bombenrohr verarbeitet werden. Nach dem Öffnen des erkalteten Bombenrohres wurde, wie schon beschrieben, mit Kohlendisulfid gewaschen und im Vakuum gereinigt. Das erhaltene Produkt bildete millimetergroße schuppige Kristalle von leuchtend violetter Farbe. Die Analyse des Präparates ergab 32,39 % V und 67,51 % Cl (s. Tab. 10). Das Präparat wurde für die Extraktionsversuche des Vanadintrichlorids mit flüssigem Ammoniak verwendet.

Zur Darstellung des Vanadintribromids bediente ich mich der beiden folgenden Methoden.

Darstellung von Vanadintribromid nach F. Ephraim und E. Ammann (2)

Zur Darstellung wurde ein Apparat zusammengestellt, der die Möglichkeit zu einer guten Regulierung der Bromzufuhr mit Hilfe eines trockenen Kohlendioxidstromes bot. Es wurde ein Tropftrichter von 100 ml Fassungsvermögen mit einem langen Ausflußrohr, das kurz unterhalb des Hahnes einen seitlichen Ansatz für den Gasstrom und noch etwas weiter unterhalb einen NS 29 Kernschliff besaß, in einen NS 29 Fraktionierkolben eingesetzt, der so bemessen war, daß das Rohr des Tropftrichters fast bis auf seinen Boden reichte. An den Schliff des seitlichen Fraktionierkolbenansatzes wurde ein Supremax-Verbrennungsrohr von 100 cm Länge und 2,5 cm Innendurchmesser angesetzt. An das andere Ende des Verbrennungsrohres wurden Trokkenrohr und Blasenzähler zur Kontrolle des austretenden Gasstromes angeschlossen. Der Kohlendioxidstrom wurde vor Eintritt in den Apparat durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geschickt. Alle Schliffverbindungen wurden mit Silikonfett dünn geschmiert und zur Verbesserung der Dichtigkeit des Apparates mit starken Stahlklammern gehalten.

5 g feingepulvertes Vanadin, das nach J. Meyer und R. Backa (3) aus 100 g Vanadinpentoxid und 20 g Calciumfluorid und 50 g Aluminium und 20 g Entzündungsgemisch aluminothermisch dargestellt worden war, und bei der analytischen Untersuchung einen Vanadin-Gehalt von 84 % aufwies, wurden ohne Schiffchen an den Anfang des Verbrennungsrohres gebracht. Nachdem die Luft durch Kohlendioxid völlig vertrieben war, wurde Brom aus dem Tropftrichter in den mit Mikrobrenner geheizten Kolben getropft. Der Partialdruck des Broms wurde durch die Intensität der Heizung reguliert. Nachdem das ganze Verbrennungsrohr von Bromdämpfen hellbraun gefärbt war, wurde das Vanadin schwach zum Glühen erhitzt. Die Reaktion setzte sofort ein und lief gleichmäßig weiter. Nach 4 Stunden ist im allgemeinen bei einem Ansatz dieser Mange das Vanadin ver-

braucht und das Verbrennungsrohr fast verstopft von dicken Krusten des Reaktionsproduktes. Man beendet die Darstellung, indem man noch eine Stunde lang einen Kohlendioxidstrom durch das Rohr schickt, der das überschüssige Brom mit sich nimmt. Diese Maßnahme ist für die Qualität des Reaktionsproduktes ausschlaggebend. Sie erleichtert auch die Entnahme des Präparates aus dem Rohr. Das Reaktionsprodukt fiel bei allen Ansätzen in kompakter Masse an, sah dunkelgrün, fast schwarz aus und glänzte wie Graphit. Seine Dämpfe waren rein violett. Es wurde mit einem starken Glasstab in dicken Brocken aus dem Rohr herausgestoßen und wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit sofort in vorher bereitgestellte Ampullen eingeschmolzen.

Als Verunreinigungen kommen für das Vanadintribromid bei dieser Art der Darstellung Bromide von Aluminium und Eisen in Frage. Die sehr viel leichter flüchtigen Bromide des Aluminiums traten zu Beginn der Reaktion auf und wurden sofort aus dem Verbrennungsrohr herausgeheizt. Das Eisentribromid läßt sich durch Sublimation nicht entfernen. Eine solche hat nur zur Folge, daß sich, auch wenn man sie vorsichtig und im Bromstrom ausführt, ein Teil des Vanadintribromids in Brom und Vanadindibromid zersetzt. Es ist daher notwendig, bei der aluminothermischen Vanadin-Darstellung sorgfältig darauf zu achten, daß das eingesetzte Aluminium möglichst frei von Eisen ist, um ein fast eisenfreies Vanadin für die Darstellung einsetzen zu können. Auf diese Weise ist es, wie die weiter unten angeführten Analysendaten zeigen, möglich, den Eisen-Gehalt des Vanadintribromids auf 0,3 °/oo zu senken. Nach diesem Darstellungsverfahren wurden drei Proben des Vanadintribromids dargestellt. Die Analyse der ersten Probe ergab 17,57 % V und 82,43 % Br. Die Probe wurde für die isothermen und isobaren Abbauten der Verbindung $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ verwendet. Die Analyse der zweiten Probe, die zur Durchführung des Extraktionsversuchs von Vanadintribromid mit flüssigem Ammoniak verwendet wurde, ergab 17,52 % V und 82,38 % Br. (S. Tab. 10, S. 58.) Die dritte Probe enthielt 17,56 % V und 82,38 % Br.

Darstellung von Vanadintribromid nach J. Meyer und R. Backa (3)

2 g eines staubfein gepulverten 99,42 %igen Vanadins der American V-Corporation wurden in einen 50 ml Schliffkolben gegeben, 40 g Brom p.a. zugesetzt und 12 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Anschließend wurde der Dimroth-Rückflußkühler durch eine Anordnung zur Destillation ersetzt und das überschüssige Brom aus dem Kolben abdestilliert. Das völlig trockene feinpulverige dunkelgrüne Reaktionsprodukt wurde sofort in vorher bereitgestellte Ampullen eingeschmolzen. Es wurde jedoch für die im folgenden beschriebenen Versuche nicht mehr benötigt.

Analyse der Ausgangssubstanzen:

Von allen für die Durchführung der Untersuchungen verwendeten Substanzen wurden Proben aus jedem verwendeten Ansatz analysiert. Die Durchführung der quantitativen Analysen erfolgte nach W. Klemm und E. Hoschek (17) und P. Hartmann (21).

Vanadin-Bestimmung:

Die eingewogene Probe des zu untersuchenden Stoffes wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Das Vanadin(III) wurde dann zu Vanadin(V) oxydiert, und zwar entweder durch Wasserstoffperoxid oder mit n/10 $KMnO_4$-Lösung. Da die Lösungen Halogenidionen enthalten, die bei manganometrischen Titrationen die Erkennung des Endpunktes erschweren, bestand die Notwendigkeit, entweder unter Zusatz von Mangan(II)-Ionen zu arbeiten oder durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure die Halogenidionen zu entfernen. Das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure erwies sich als viel besser und wurde daher bei allen Analysen durchgeführt. Nach dem Erkalten und Verdünnen wurde das Vanadin(V) unter Einleiten von Schwefeldioxid und Erwärmen zu Vanadin(IV) reduziert. Anschließend wurde das Schwefeldioxid durch Einleiten von Kohlendioxid in die kochende Lösung (Dauer 30 Minuten) vertrieben und das Vanadin(IV) mittels n/10 $KMnO_4$-Lösung titriert. Die Einstellung der n/10 $KMnO_4$-Lösung erfolgte 1.) mit acht Natriumoxalat-Einwaagen nach Sörensen und 2.) mit drei Einwaagen der Verbindung $VOSO_4 \cdot 5\ H_2O$ von

bekannter Zusammensetzung. Der Titer der Lösung wurde mehrmals im Jahr überprüft. Er hielt sich zwei Jahre unverändert. Die austitrierte Lösung, in der nun das Vanadin als Vanadin(V) vorlag, wurde, da das Mangan(II), das durch die erste Titration entstanden war, nicht störte, nach den angegebenen Vorschriften mit Schwefeldioxid erneut reduziert, das Schwefeldioxid mit Kohlendioxid verkocht und wieder titriert. Wenn die beiden so erhaltenen Werte für ein und denselben Gang nicht weiter als 0,1 % auseinanderlagen, wurde das Verkochen des Schwefeldioxids als gelunden und das Ergebnis als zuverlässig angesehen.

Halogen-Bestimmung:

Zur Halogenbestimmung löst man nach W. K l e m m und E. H o s c h e k (17) die eingewogene Probe in verdünnter Natronlauge und oxydiert ebenfalls mit Wasserstoffperoxid. Nach dem Verkochen des überschüssigen Oxydationsmittels wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und in üblicher Weise als Silberhalogenid gefällt und gewogen.

Diese Methode erwies sich jedoch, vor allem für das Bromid, als bei weitem nicht genau genug. Es stellte sich nämlich heraus, daß das Vanadin(V), welches nach dem Verkochen des Wasserstoffperoxids in der alkalischen Lösung stets vorlag, beim Ansäuern als Oxydationsmittel für das Halogenidion wirkt und in der Reihenfolge Cl'-Br' steigende Mengen Halogenidion zu freiem Halogen aufoxydiert (vgl. auch J a n d e r-J a h r, Maßanalyse I, 92 (1935)). Diese Halogenidionen gingen für die Bestimmung als Silberhalogenid verloren. Daher wurden hier regelmäßig zu niedrige Werte gefunden. Die Fehler blieben beim Chlorid in der Nähe von 0,5 bis 1,0 %. Beim Bromid waren sie nie unter 2 bis 3 %, konnten aber auch 10 % betragen. Daher mußte eine bessere Methode zur Bestimmung des Br' neben dem störenden Vanadin entwickelt werden.

Die bekannten Titrationsverfahren zur Halogenidbestimmung schieden alle aus, da sie sich durchweg auf die Fällung als Silbersalz stützen. Es blieb zu überlegen, ob man die für die Jodid-Bestimmung von A. F. D u f l o s (J a n d e r-J a h r, Maßanalyse I, 86 (1935)) entwickelte Methode analog

aufs Bromid anwenden könnte. Bei dieser Jodid-Bestimmung wird mit Hilfe von $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ in 2n H_2SO_4 das J_2 aus dem J' in Freiheit gesetzt, in eine mit KJ-Lösung beschickte Vorlage getrieben und gegen n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. Die Überlegungen, die zur Entwicklung des Verfahrens nach A. F. D u f l o s geführt haben, lassen sich aus der Spannungsreihe ablesen. J a n d e r-J a h r, Maßanalyse I, 39 (1935) gibt folgende Zahlen für die Normalpotentiale bezogen auf die Konzentration n = 1 an:

Vorgang	Normalpotential
$2\ J^- = J_2$(gelöst) $+ 2e$	+ 0,62 V
$Fe^{++} = Fe^{+++} + e$	+ 0,75 V
$J^- + 3\ H_2O = JO_3' + 6\ H^+ + 6e$	+ 1,08 V
$2\ Br^- = Br_2$(gelöst) $+ 2e$	+ 1,09 V
$Cr^{+++} + 4\ H_2O = HCrO_4^- + 7\ H^+ + 3e$	+ 1,30 V
$2\ Cl^- = Cl_2$(gelöst) $+ 2e$	+ 1,40 V
$Br^- + 3\ H_2O = BrO_3' + 6\ H^+ + 6e^-$	+ 1,42 V
$Cl^- + 3\ H_2O = ClO_3' + 6\ H^+ + 6e$	+ 1,44 V (S.Fußnote)
$Mn^{++} + 4\ H_2O = MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e$	+ 1,52 V

Es ist bei Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit (1 Zehnerpotenz entspricht 58 mV) und Temperaturabhängigkeit der Normalpotentiale ohne weiteres einzusehen, daß das Eisen(III) als Oxydationsmittel das Jod praktisch quantitativ freimacht, es jedoch nicht zum Jodat zu oxydieren vermag.

Wenn man die gleichen Überlegungen für die Oxydation von Bromid zu Brom anstellt, so findet man, daß eine Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure das ideale Oxydationsmittel ist. Versuche haben die Richtigkeit der Überlegungen bestätigt und auch bewiesen, daß das Vanadin bei dieser Methode keine störenden Nebenreaktionen liefert.

Als Apparatur wurde eine der Z e i s e l-Apparatur ähnliche Anordnung gewählt: Ein NS 14,5 Dreihalskolben von 250 ml

---

Fußnote: Diese Zahl stammt aus H. S t a u d e, Phys.-Chem. Taschenbuch II (1949) 1572, und wird dort als nicht absolut sicherer, sondern nur zur Orientierung dienender Wert bezeichnet.

Fassungsvermögen trug einen Tropftrichter, ein Einleitungsrohr für das Schleppgas Kohlendioxid und einen senkrechten L i e b i g-Kühler, der zu zwei abnehmbaren mit schwach schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung beschickten Vorlagen überleitete. Die Substanz VBr_3 wurde nach der Einwaage in verdünnte Natronlauge gegeben (kein Wasserstoffperoxid) und in den Dreihalskolben gespült. Der Kohlendioxid-Strom verdrängte die Luft aus der Apparatur. Aus dem Tropftrichter wurden 20 ml einer an Kaliumdichromat gesättigten 30 %igen Schwefelsäure je Gang zugesetzt. Das in Freiheit gesetzte Brom wurde vom Kohlendioxid-Strom in die Vorlagen übergeführt. Die Destillationsdauer betrug ca. 30 Minuten. Die Rücktitration erfolgte mit einer n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung, die sowohl gegen die vorhandene und zur Vanadin-Bestimmung bereitete n/10 $KMnO_4$-Lösung nach der Vorschrift von J a n d e r-J a h r, Maßanalyse I, 79 (1935), als auch durch Kaliumbromid-Einwaagen nach der eben beschriebenen Destillationsmethode eingestellt worden war. Die Methode lieferte zuverlässige Werte. Es wurden alle Bromid-Bestimmungen der vorliegenden Arbeit nach diesem Dichromatverfahren durchgeführt. Dabei wurde mit Hilfe einer Vergleichslösung, die durch Kaliumbromid-Einwaage bereitet worden war, vor jeder Bromid-Bestimmungsreihe die Zuverlässigkeit der verwendeten Reagentien und die Dichtigkeit der Apparatur durch mindestens eine Blindprobe vorgeprüft.

Es wurden auch Versuche unternommen, die Destillationsmethode auf das Chlorid auszudehnen. Die gravimetrische Methode als Silberchlorid wird zwar allgemein anerkannt; sie liefert bei Anwesenheit von Vanadin(V) jedoch Fehler bis etwa 1 %. Die zur Auswahl stehenden Oxydationsmittel sind in diesem Falle beschränkt. Das Bleidioxid, dessen Normalpotential mit +1,44 V sehr günstig liegt, lieferte in Vorversuchen schlechte Werte (Bleidichlorid-Bildung?). Es wurde daher versucht, eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte verdünnte $KMnO_4$-Lösung zu verwenden.

Kaliumpermanganat hat den Vorteil, daß man aus dem Titrationsverfahren für Vanadin-Salze genau weiß, wie es sich in schwefelsaurer Lösung in der Wärme dem Vanadin gegenüber verhält, so daß von hier keine Störung zu erwarten ist. Es

hat jedoch den Nachteil, daß sein Normalpotential (+ 1,52 V) sehr hoch ist. Eine Fehlerquelle bei Kaliumpermanganat könnte eine Sauerstoff-Entwicklung auf Grund einer Zersetzung des Kaliumpermanganats in der heißen verdünnten Schwefelsäure sein. - Die Vorversuche an eingewogenem Natriumchlorid lieferten aber gute Werte. Es wurde nun versucht, wie beim Dichromatverfahren den Faktor der $Na_2S_2O_3$-Lösung über Natriumchlorid-Einwaagen einzustellen. Die Mittelwerte der ersten Versuchsreihe lagen bei t = 0,07740 für einen Titer, der auf anderem Wege zu 0,07714 bestimmt war. Eine zweite Versuchsreihe lieferte am folgenden Tag sogar t = 0,07726 für dieselbe Lösung. Es wurde nach diesen Ergebnissen so verfahren, daß bei allen Analysen das Halogen als letzter Bestandteil bestimmt wurde, so daß man für die Chlorid-Werte immer durch die Rechnung einen Vergleichswert zur Verfügung hatte. Die Chlorid-Werte nach der Kaliumpermanganat-Methode lagen immer etwas höher als gravimetrische Kontrollwerte, meistens aber 1 bis 2 °/oo unter den erwarteten theoretischen Werten. Bei guter Einarbeitung scheint die Methode zuverlässige Ergebnisse zu bringen.

Spurenanalyse auf Schwefel und Eisen:

Als Verunreinigungen konnten für das Vanadintrichlorid elementarer Schwefel und für das Vanadintribromid Eisentribromid auftreten. Die Prüfung auf Schwefel erfolgte nach der Methode von F r e s e n i u s (T r e a d w e l l, II 306 (1949)). Eine Probe des Vanadintrichlorids wurde mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, filtriert, in verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure die Salpetersäure entfernt und durch Zusatz von Bariumchlorid-Lösung auf Sulfationen geprüft. Es wurde keine Fällung erhalten.

Das Eisen wurde immer aus der für die Vanadin-Bestimmung bestimmten Einwaage als $Fe(OH)_3$ abgetrennt. Wenn man eine größere Einwaage (ca. 1 g) vom Vanadintribromid vorschriftsmäßig in Natronlauge + Wasserstoffperoxid lösen will, wird beim Filtrieren dieser Lösung immer ein Hauch von rotbraunem $Fe(OH)_3$ auf dem Filter sichtbar. Daß es sich um $Fe(OH)_3$ und nicht etwa Eisenvanadat handelt, ist ersichtlich aus J a n-

d e r-W e n d t, 7. Aufl. (1949), S. 430/31. Diese kleine Menge $Fe(OH)_3$ wurde regelmäßig nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Säure vom Filter gelöst und mit Hilfe einer geeichten Mikrobürette von 5 ml Fassungsvermögen nach der Reduktion zu Eisen(II) gegen n/10 $KMnO_4$ titriert. Aus dem erhaltenen Eisen-Wert wurde das an das Eisen(III) gebundene Brom berechnet. 0,010 Gew.-% Eisen entsprechen 0,043 Gew.-% Brom. Die in der nachfolgenden Tabelle 10 angeführten Brom-Werte sind aus den unmittelbar gefundenen Werten durch Abzug des auf das Eisen entfallenden Brom-Betrages erhalten.

Tabelle 10
Analysenergebnisse der Ausgangsstoffe

	VCl_3		VBr_3		
	V-Wert	Cl-Wert	V-Wert	Br-Wert	Fe-Wert
analytisch	32,29 %	67,49 %	17,62 %	82,41 %	
(Cl gravi-	32,31 %	67,48 %	17,55 %	82,40 %	
metrisch)	32,36 %	67,41 %	17,54 %	82,48 %	
Mittelwert	32,32 %	67,46 %	17,57 %	82,43 %	$0,040_5$ %
analytisch	32,41 %	67,48 %	17,45 %	82,40 %	
(Cl titri-	32,44 %	67,54 %	17,56 %	82,41 %	
metrisch)	32,32 %		17,56 %	82,32 %	
Mittelwert	32,39 %	67,51 %	17,52 %	82,38 %	0,029 %
analytisch			17,64 %	82,44 %	
			17,51 %	82,41 %	
			17,54 %	82,32 %	
			17,55 %	82,33 %	0,031 %
			17,56 %	82,38 %	
Theoretische Werte:	32,385 %	67,615 %	17,526 %	82,474 %	

Untersuchungen an den Aufbauprodukten aus Vanadintrihalogenid und flüssigem Ammoniak der Bruttozusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$

a) Isothermer Abbau

Vor Beginn eines isothermen Abbaus ist es erforderlich, das Abbauprodukt durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ausgangssubstanz aufzubauen. Für jeden Aufbau wurden folgende Schritte durchgeführt:

1.) Evakuieren der gesamten Apparatur.
2.) Kondensieren von Ammoniak.
3.) Destillation des kondensierten Ammoniaks aus der ersten in die zweite Kondensationsfalle. Dabei wurden das erste und das letzte Drittel unter Zwischenschalten eines mit CaO/KOH gefüllten U-Rohres über die Wasserstrahlpumpe abgesaugt und verworfen.
4.) Einwaage von 0,5-1,0 g des wasserfreien Halogenids in das Reaktionsgefäß.
5.) Anschließen des Reaktionsgefäßes an die Apparatur und Evakuieren des Reaktionsgefäßes mit der Einwaage auf 10^{-4} Torr.
6.) Füllen des Raumes C und der Zusatzgefäße mit Ammoniak aus der Kondensationsfalle 2, bis das Tensieudiometer Atmosphärendruck anzeigte.
7.) Schließen des Hahnes zwischen Raum C und dem Hochvakuumteil der Apparatur und Wiederausfrieren des restlichen Ammoniaks in der zweiten Kondensationsfalle.
8.) Kühlen des Reaktionsgefäßes mit einem Methanol/CO_2-Bad auf -33° C.
9.) Einlassen von Ammoniak in das Reaktionsgefäß. Zu Anfang tritt eine starke Erwärmung auf, wenn nicht die anfangs eingelassenen Ammoniakmengen sehr klein gehalten werden.

Nach etwa zwölf Stunden ist der Aufbau beendet. Es wird

ein kleiner Ammoniak-Überschuß als flüssiges Ammoniak über der Einwaage belassen. Erst am nächsten Tag wird mit dem Abbau begonnen.

Jeder Abbau verläuft in folgenden Schritten:

1.) Einstellenlassen des Kryostaten auf die Abbautemperatur.
2.) Evakuieren der gesamten Apparatur ausschließlich Reaktionsgefäß auf 10^{-4} Torr.
3.) Absperren der Leitung zum Hochvakuum. Öffnen der benötigten Zusatzgefäße.
4.) Öffnen des Reaktionsgefäßes und Abwarten der Gleichgewichtseinstellung.
5.) Ablesen der Gleichgewichtsgrößen (s. Tabellen für den isothermen Abbau).
6.) Schließen des Reaktionsgefäßes und Absaugen der in dem Volumen $C + E + Z_n$ unter dem Druck p enthaltenen Ammoniak-Menge.
7.) Wiederholung der Schritte 3-6 bis Ende des Abbaus.
8.) Einschmelzen der Abbau-Endprodukte in Ampullen zur quantitativen Analyse, bzw. Aufbewahren des fest verschlossenen Reaktionsgefäßes.

Die Berechnung der Aufbauschritte:

Die im Volumen V bei der Temperatur T^o K unter dem Druck p Torr befindliche Menge Ammoniak in mmol pro mmol Substanz berechnet sich, wenn man die ideale Gasgleichung zugrunde legt, zu

$$x = \frac{V \cdot p \cdot 273 \cdot 0{,}7719}{760 \cdot T \cdot 17{,}032 \cdot E} \text{ mmol } NH_3.$$

Der Zahlenwert 0,7719 ist das Litergewicht des NH_3 in g, E ist die Einwaage der Substanz in mmol.

Es ist aber zu berücksichtigen, daß Ammoniak kein ideales, sondern ein reales Gas ist. J. D'A n s und R. L a x, 2. Aufl., S. 824, geben eine Näherungsformel für die Umrechnung an. An die Stelle der idealen Gasgleichung

$$V_o = \frac{p \cdot V \cdot T_o}{T \cdot p_o} \qquad (1)$$

tritt die korrigierte Gasgleichung

$$V_o = \frac{p \cdot V \cdot T_o}{T \cdot p_o} (1 - \varkappa_o (p-760)). \qquad (2)$$

$\varkappa_o$ wird für Ammoniak mit $-20{,}3 \cdot 10^{-6}$ angegeben.

Man kann die Richtigkeit der korrigierten Gleichung und des $\varkappa_o$-Wertes durch folgende Überlegung beweisen:

1.) Für p = 760 Torr wird der Wert des Korrekturgliedes = 1. Es muß also für V_o der tatsächlich gemessene Wert von 17,032/0,7719 eingesetzt werden, wenn die Gleichung richtig sein soll.

2.) Für p = 0 muß das Ammoniak als ideales Gas angesehen werden. Für ideale Gase ist $\frac{p \cdot V \cdot T_o}{T \cdot p_o} = 22{,}4_1$ Liter.

Das führt zu folgendem Ansatz für die Berechnung von $\varkappa_o$:

$$\frac{17{,}032}{0{,}7719} = 22{,}4_1 (1 - \varkappa_o (-760))$$

$$\frac{17{,}032}{0{,}7719 \cdot 22{,}41} = 1 + 760\, \varkappa_o$$

$$\frac{0{,}984605 - 1}{760} = \varkappa_o$$

$$\underline{-20{,}3 \cdot 10^{-6} = \varkappa_o}$$

Wenn die Gleichung von D'A n s-L a x nicht auf 1 Mol, sondern auf die Menge x des bei T^o K und p Torr im Volumen V enthaltenen Ammoniaks angewandt werden soll, ergibt sich:

$$x = \frac{p \cdot V \cdot T_o \cdot 0{,}7719}{T \cdot E \cdot p_o \cdot 17{,}032} (1 - \varkappa_o (p - 760)) \text{ mmol } NH_3/\text{mmol Substanz}, \qquad (3)$$

wobei E die Einwaage der Substanz in mmol bedeutet.

Diese Gleichung wurde der Berechnung der abgesaugten NH_3-Mengen bei allen Auf- und Abbauten zugrunde gelegt.

x_{korr} ist die im Bodenkörper enthaltene Menge Ammoniak in mmol pro mmol Substanz. x_{korr} ist als Summe der ins Reaktionsgefäß eingetretenen Ammoniak-Mengen in mmol pro mmol Einwaage, vermindert um die nach beendetem Aufbau im Reaktionsgefäß gasförmig über dem Bodenkörper stehende Ammoniak-Menge in mmol pro mmol Einwaage, anzusehen. (Vgl. auch S. 65.)

$$x_{korr} = \frac{V_1 p_1 \cdot 5{,}5374 \cdot 294}{T_{Zimmer} \cdot Einwaage} \cdot 10^{-5} - \frac{V_2 p_2 \cdot 5{,}5374 \cdot 194}{T_{Zimmer} \cdot Einwaage} \cdot 10^{-5}$$

$$- \frac{R \cdot p_1 \cdot 5{,}5374 \cdot 294}{T_{Reaktionsgef.} \cdot Einwaage} \cdot 10^{-5} (1-\chi_0(p-760)) \text{ mmol } NH_3 \quad (4)$$

$x_{korr} = (mmol_1 - mmol_2) - NH_{3gasf.}$

Die Berechnung der Abbauschritte:

Da als Abbaukurve die Zusammensetzung des festen Bodenkörpers in Abhängigkeit vom Gleichgewichtsdruck aufgetragen werden soll, genügt es nicht, nach jedem Abbauschritt zu berechnen, wieviel NH_3 sich noch im Reaktionsgefäß befindet, da in diesem Gefäß ein Teil des NH_3 gasförmig über dem Bodenkörper steht.

Im allgemeinen befindet sich das Reaktionsgefäß in einem konstanten Temperaturbad und $NH_{3gasf.}$ ist nur noch vom Gleichgewichtsdruck p abhängig. Die bei jedem Abbauschritt aus dem Reaktionsgefäß herausgeholte NH_3-Menge in mmol pro mmol Einwaage = x.

$$x = \frac{V \cdot p \cdot 5{,}5474 \cdot 924}{T_{Zimmer} \cdot Einwaage} \cdot 10^{-5} (1-\chi_0(p-760)) \text{ mmol } NH_3. \quad (5)$$

Die gasförmig über dem Bodenkörper stehende NH_3-Menge in mmol bezogen auf die Einwaage = $NH_{3gasf.}$

$$NH_{3gasf.} = \frac{R \cdot p_1 \cdot 5{,}5374 \cdot 294 \cdot 10^{-5}}{T_{Reaktionsgef.} \cdot Einwaage} (1-\chi_0(p-760)) \text{ mmol } NH_3 \quad (6)$$

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach jedem Abbauschritt = x_{korr}.

$$x_{korr} = x - NH_3\,g. \quad (7)$$

Zur Untersuchung der Verbindungen der Bruttozusammensetzung $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ wurden 5 und 3 isotherme Abbauten durchgeführt. Die 5 Abbauten wurden an 5 verschiedenen Portionen der gleichen Ausgangssubstanz (VCl_3) durchgeführt, nachdem dieser jeweils die aus den ersten Reihen der folgenden Tabellen zu entnehmende Menge Ammoniak zugeführt worden war. Diese 5 Portionen sind im folgenden mit "Subst. 1", "Subst. 2", usw. bezeichnet.

Von den 3 Abbauten der Bromid-Ammoniakate wurden die ersten beiden an 2 verschiedenen Portionen der gleichen Ausgangssubstanz (VBr_3, 1. Ansatz) ausgeführt, der dritte an einem nach gleicher

Methode dargestellten zweiten Präparat. Von den in Tabelle 10 angegebenen Gruppen von Analysen bezieht sich die erste VCl_3-Analyse auf die gesamte für die 5 Abbauversuche verwendete Substanz, die erste Analysengruppe für VBr_3 bezieht sich auf den ersten Ansatz, dessen beide Portionen im folgenden mit "Subst. 1" und "Subst. 2" bezeichnet sind.

Die zweite Analysengruppe für VBr_3 bezieht sich auf den 2. Ansatz (Subst. 3). In den nachfolgenden Tabellen 11-20 befinden sich die erhaltenen Meßergebnisse und die nach dem erläuterten Verfahren errechneten Werte für x_{korr} sowie alle für die Rechnung notwendigen Konstanten. Die Werte aus den Tabellen 13-20 sind in Abb. 10 und Abb. 11 in der Form p = f(x) graphisch aufgetragen.

In den Tabellen 11 und 12 werden diejenigen Zahlenwerte zusammengefaßt, die für die Berechnung der Aufbau- und Abbauschritte erforderlich sind, sich aber im Verlauf eines Aufbaus und Abbaus nicht ändern. Unter "Aufbau und Abbau Nr. 1, 2," usw. ist dabei der Aufbau und Abbau unter Verwendung der Subst. 1,2, usw. zu verstehen.

Tabelle 11

Konstante Werte für Aufbau und Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

Aufbau u. Abbau Nr.	Einwaage mmol	Vol R ml	Vol Z ml	Vol C ml
1	3,4997	87,373	413,391	112,262
2	$3,7121_5$	87,373	413,391	121,517
3	3,8075	52,366	513,627 1508,840	122,648
4	$3,0701_6$	52,366	413,391	121,517
5	2,2629	52,138	513,627 1508,840	122,648

Bedeutung der Spalten:
Vol R = Volumen des Reaktionsgefäßes
Vol Z = Volumina der Zusatzgefäße
Vol C = Volumen des Raumes C (s. Eichung der Apparatur)

Tabelle 12

Konstante Werte für Aufbau und Abbau von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$

Aufbau u. Abbau Nr.	Einwaage mmol	Vol R ml	Vol Z ml	Vol C ml
1	3,4365	87,373	413,391	112,262
2	3,7479	52,138	513,627 1508,840	122,648
3	2,8008	52,366	413,391	65,863

Tabelle 13

1. Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

(Die Bedeutung der Spalten ist am Ende der Tabelle 13 angegeben.)

Für die Versuche wurde die Substanz 1 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,o	+22	760	760	C+E+Z	10,73	6,4348	5,3878
-40,o	+22	126	126	C+E+Z	1,80	1,0344	5,2268
-40,o	+22	752,9	752,9	C+E+Z	10,62	6,3659	10,7291
-40,o	+22	378	378	C+E+Z	5,30	3,1403	8,1053
-40,o	+22	770,5	770,5	C+E+Z	10,87	6,5200	14,0845
-40,o	+22	65	65	C+E+Z	0,91	0,6204	14,4333
-73,o	+18	67	67	C+E	0,94	0,1199	14,3121
-72,o	+18	71	71	C+E	1,00	0,1272	14,1793
-72,o	+18	66	66	C+E+Z	0,93	0,5496	13,6367
-72,o	+18	65	65	C+E	0,91	0,1163	13,5218
-72,o	+21	64	64	C+E	0,90	0,1130	13,4111
-72,o	+20	57,6	57,6	C+E+Z	0,80	0,4745	12,9455
-72,o	+20	51	51	C+E+Z	0,72	0,4210	12,5334
-72,o	+20	33	33	C+E+Z	0,46	0,2716	12,2867
-72,o	+18	28	16,5	C+E+Z	0,37	0,1358	12,1576
-72,o	+20,5	14,1	14,1	C+E+Z	0,19	0,1158	12,0614
-72,o	+22	8 ,5	8,5	C+E+Z	0,12	0,0694	12,0055
-40 ,o	+20,5	188	97,2	C+E+Z	2,63	0,8030	10,9485
-40 ,o	+21,5	186	61,8	C+E+Z	2,60	0,5086	10,4423
-40 ,o	+20,0	169	169	C+E	2,33	0,3037	10,1618
-40 ,o	+18,5	135	135	C+E	1,93	0,2429	9,9651
-40 ,o	+20,0	83	83	C+E	1,21	0,1474	9,8908
-40 ,o	+20,0	63	36,2	C+E+Z	0,88	0,2980	9,6205
-40 ,o	+22,0	67	67	C+E	0,94	0,1181	9,4975
-40 ,o	+22,5	63	61	C+E	0,88	0,1071	9,3988
-40 ,o	+22,0	67	67	C+E	0,94	0,1179	9,2725
-40 ,o	+24,0	63	61	C+E	0,88	0,1065	9,1748
-40 ,o	+20,0	65	65	C+E	0,91	0,1152	9,0529
-40 ,o	+18,0	63	63	C+E+Z	0,88	0,5227	8,5324

Fortsetzung von Tabelle 13

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,0	+22,5	63	63	C+E+Z	0,88	0,5148	8,0190
-40,0	+21,5	61	61	C+E	0,85	0,1075	7,9139
-40,0	+23,0	61	57	C+E	0,85	0,0999	7,8199
-40,0	+21,5	62	62	C+E+Z	0,87	0,5083	7,3043
-40,0	+23,0	41	41	C+E	0,57	0,0716	7,2620
-40,0	+24,0	17	17	C+E+Z	0,23	0,1379	7,1571
-40,0	+24,3	23	23	C+E	0,32	0,0399	7,1090
-40,0	+24,0	11	11	C+E+Z	0,14	0,0892	7,0362
-40,0	+24,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,07	0,0446	6,9992
+23,6	+22,0	110	110	C+E	1,60	0,1949	6,6603
+23,6	+21,5	111	111	C+E	1,61	0,1970	6,4616
+23,6	+26,0	72	72	C+E	1,01	0,1251	6,3918
+23,6	+24,0	49	49	C+E	0,68	0,0854	6,3372
+23,6	+23,0	31	31	C+E	0,43	0,0541	6,3079
+23,6	+24,0	23	23	C+E	0,32	0,0399	6,2788
+23,6	+24,0	11	11	C+E+Z	0,14	0,0892	6,2060
+23,6	+24,4	5,5	5,5	C+E	0,07	0,0446	6,1690

Bedeutung der Spalten:

t_R °C = Temperatur des Reaktionsgefäßes

t_Z °C = Zimmertemperatur

V = Volumen des bei dem betreffenden Abbauschritt abgesaugten Ammoniaks

E = Volumen im rechten (kürzeren) Schenkel des Tensieudiometers zwischen der Nullmarke und dem Quecksilberstand beim Gleichgewichtsdruck p_1

x = die bei dem betreffenden Aufbauschritt aufgenommene oder die bei dem Abbauschritt abgesaugte Menge NH_3 in mmol pro mmol Einwaage (berechnet pro Aufbau- oder Abbauschritt nach Gl. (5), S. 62)

x_{korr} = die nach dem betreffenden Aufbau- oder Abbauschritt im Bodenkörper noch enthaltene Menge NH_3 in mmol pro mmol Einwaage

p_1 = Gleichgewichtsdruck in Torr

p_2 = Druck der abgesaugten NH_3-Menge in Torr

Tabelle 14

2. Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 13)
Für die Versuche wurde die Substanz 2 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,3	+25,0	755	755	C+E+Z	10,75	6,0520	5,0593
-40,3	+25,0	110	100	C+E+Z	10,64	0,8557	5,0554
-40,3	+25,0	779	779	C+E+Z	11,09	6,2507	10,4491
-40,3	+25,0	221	221	C+E+Z	3,20	1,7281	9,4358
-40,3	+25,0	804	804	C+E+Z	11,43	6,4593	15,1483
-40,3	+25,0	469	469	C+E+Z	6,70	3,7099	11,8675
-40,3	+25,0	769	769	C+E+Z	10,94	6,1681	17,6513
-40,3	+25,0	491	491	C+E+Z	7,02	3,8880	14,1195
-40,3	+25,0	774	774	C+E+Z	11,01	6,2097	19,9666
-40,3	+25,5	516	516	C+E+Z	7,31	4,0585	16,2424
-40,3	+29,0	505	505	C+E	7,18	0,9390	15,3199
-40,3	+29,5	500	435,8	C+E	7,10	0,8078	14,5195
-40,3	+30,0	495	123,3	C+E+Z	7,03	0,9551	13,5717
-40,3	+30,0	429	429	C+E	6,11	0,7872	12,8680
-40,3	+30,0	262	262	C+E	3,83	0,4706	12,6073
-40,3	+30,0	202	202	C+E	3,00	0,3600	12,3244
-40,3	+30,5	160	98	C+E	2,34	0,1732	12,2047
-40,3	+30,0	143,8	143,8	C+E+Z	2,10	1,1041	11,1207
-40,3	+26,0	120	120	C+E+Z	1,83	0,9326	10,2162
-40,3	+26,0	71	71	C+E	1,10	0,1259	10,1531
-40,3	+26,5	69	68	C+E+Z	1,07	0,5339	9,6219
-40,3	+27,0	67	67	C+E	1,04	0,1183	9,5063
-40,3	+24,5	65	65	C+E+Z	1,01	0,5067	9,0015
-40,3	+25,0	63	63	C+E	0,98	0,1120	8,8922
-40,3	+25,5	65	65	C+E+Z	1,01	0,5046	8,3852
-40,3	+26,0	63	63	C+E	0,98	0,1116	8,2763
-40,3	+26,0	65	65	C+E	1,01	0,1152	8,1585
-40,3	+25,5	63	56	C+E	0,98	0,0995	8,0614
-40,3	+25,5	53	38,2	C+E+Z	0,84	0,2961	7,7782
-40,3	+25,5	53	53	C+E	0,84	0,0939	7,6843
-40,3	+24,0	33	33	C+E+Z	0,56	0,2570	7,4527

Fortsetzung von Tabelle 14

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,3	+26,0	19	19	C+E+Z	0,36	0,1470	7,3239
+26,7	+25,6	140	68,4	C+E+Z	3,50	0,5332	6,5070
+26,7	+27,0	118	118	C+E	1,80	0,2099	6,4545
+26,7	+27,0	63	63	C+E	0,98	0,1112	6,4135
+26,7	+27,0	37	37	C+E	0,62	0,0651	6,3816
+26,7	+27,0	12,5	12,5	C+E+Z	0,28	0,0964	6,3165
+26,7	+26,5	6,5	6,5	C+E+Z	0,19	0,0501	6,2741
+96,0	+27,0	184	55,2	C+E+Z	2,75	0,4281	5,6193
+96,0	+27,5	114	114	C+E	1,75	0,2024	5,5065
+96,0	+28,0	65	65	C+E	1,01	0,1145	5,4547
+96,0	+26,0	33	33	C+E	0,56	0,0582	5,4369
+96,0	+26,5	17	17	C+E+Z	0,33	0,1312	5,3263
+96,0	+24,6	10,5	10,5	C+E+Z	0,25	0,0815	5,2530
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0426	5,2168
+96,0	+16,5	5,5	5,5	C+E	0,18	0,0097	5,2072
+96,0	+27,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	5,1649
+96,0	+27,5	8,5	8,5	C+E+Z	0,22	0,0654	5,0957
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0425	5,0569
+96,0	+24,0	6,5	6,5	C+E+Z	0,19	0,0507	5,0049
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0426	4,9636
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0426	4,9211
+96,0	+26,5	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	4,8788
+96,0	+27,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	4,8365
+96,0	+27,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	4,7932
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0424	4,7518
+96,0	+24,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0426	4,7092
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0425	4,6667
+96,0	+27,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	4,6244
+96,0	+27,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0423	4,5821
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0424	4,5397
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0424	4,4973
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0425	4,4548

Fortsetzung von Tabelle 14

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
+96,0	+26,5	5,5	5,5	C+E	0,18	0,0097	4,4451
+96,0	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0425	4,4026
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0424	4,3602
+96,0	+26,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,18	0,0424	4,3178
+96,0	+26,0	3,3	3,3	C+E+Z	0,18	0,0257	4,2921

Tabelle 15

3. Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tab. 13)

Für die Versuche wurde die Substanz 3 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-31,0	+27,5	758	758	$C+E+Z_1+Z_2$	9,34	23,0062	22,3050
-31,0	+27,5	418	418	$C+E+Z_1+Z_2$	5,10	12,5745	10,0450
-31,0	+27,5	758	758	$C+E+Z_1$	9,18	6,6925	16,4230
-31,0	+27,5	683	683	$C+E+Z_1$	8,23	6,1919	10,3005
-31,0	+27,5	736	736	C+E	8,94	1,3578	11,6093
-31,0	+27,5	706	706	C+E	8,56	1,2908	10,3407
-31,0	+30,0	333	333	C+E	3,93	0,5896	10,0991
-31,0	+30,0	154	154	C+E	1,71	0,2670	9,9989
-31,0	+30,5	128	128	C+E	1,39	0,2208	9,8030
-31,0	+30,5	126	126	$C+E+Z_1$	1,32	1,1172	8,6886
-31,0	+25,0	128	128	$C+E+Z_1$	1,36	1,1561	7,5302
-31,0	+26,0	126	126	C+E	1,35	0,2205	7,3115
-31,0	+26,0	84	84	C+E	0,82	0,1463	7,2044
-31,0	+26,0	44	44	C+E	0,33	0,0763	7,1650
-31,0	+26,0	34	29	C+E	0,15	0,0501	7,1287
-31,0	+26,0	26	26	C+E	0,11	0,0449	7,0866
-31,0	+25,0	10,5	10,5	$C+E+Z_1$	0,02	0,0944	7,0064
-31,0	+25,0	6,5	6,5	$C+E+Z_1$	0,02	0,0584	6,9518

Fortsetzung von Tabelle 15

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
+25,2	+25,5	75	59,1	C+E+Z_1	0,71	0,5311	6,3703
+25,2	+26,0	48	48	C+E	0,38	0,0832	6,3075
+25,2	+26,0	32	32	C+E	0,19	0,0554	6,2641
+25,2	+26,0	24	24	C+E	0,09	0,0415	6,2285
+25,2	+24,5	24	24	C+E	0,09	0,0417	6,1867
+25,2	+24,5	10,5	10,5	C+E+Z_1	0,02	0,0990	6,0979
+25,2	+24,0	4,5	4,5	C+E+Z_1	0,01	0,0406	6,0618
+100,0	+25,6	216	104,6	C+E	2,47	0,1846	5,7510
+100,0	+27,0	124	124	C+E	1,35	0,2163	5,5899
+100,0	+27,0	90	90	C+E	0,90	0,1563	5,4540
+100,0	+26,5	82	25,3	C+E	0,80	0,0438	5,4150
+100,0	+27,0	58	58	C+E	0,51	0,1003	5,3291
+100,0	+27,0	24	24	C+E+Z_1	0,06	0,2147	5,1348
+100,0	+27,0	12,5	12,5	C+E+Z_1	0,02	0,1116	5,0301
+100,0	+26,4	7,5	7,5	C+E+Z_1	0,02	0,0671	4,9660
+100,0	+26,5	4,5	4,5	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,0403	4,9275
+188,0	+25,0	618	160	C+E	7,45	0,3094	4,3207
+188,0	+26,5	502	396	C+E	6,03	0,7344	3,6426
+188,0	+27,0	270	94	C+E	3,17	0,1742	3,5811
+188,0	+26,0	222	138	C+E	2,55	0,2460	3,3584
+188,0	+24,0	136	136	C+E	1,49	0,2400	3,1602
+188,0	+25,0	59	59	C+E	0,52	0,1028	3,0947
+188,0	+25,5	38	38	C+E	0,14	0,0678	2,9593
+188,0	+25,5	20,5	20,5	C+E	0,04	0,0355	2,9303
+188,0	+27,0	16,5	16,5	C+E	0,02	0,0283	2,9040
+188,0	+27,5	12,5	12,5	C+E	0,02	0,0214	2,8845
+188,0	+27,0	10,5	10,5	C+E	0,02	0,0179	2,8676
+188,0	+27,0	3,5	3,5	C+E+Z_1	0,01	0,0312	2,8396
+188,0	+28,0	4,5	4,5	C+E	0,01	0,0077	2,8317
+188,0	+27,0	3,9	3,9	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,1174	2,7145
+188,0	+27,5	3,9	3,9	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,1172	2,5973
+188,0	+27,0	2,5	2,5	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,0790	2,5190
+188,0	+27,0	1,4	1,4	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,0396	2,4799

Tabelle 16

4. Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tab.13).

Für die Versuche wurde die Substanz 4 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,0	+19,3	758,5	758,5	C+E+Z	10,82	7,5089	6,6033
-40,0	+19,3	173,5	173,5	C+E+Z	2,57	1,6716	5,6301
-40,0	+19,4	762	762	C+E+Z	10,87	7,5422	12,4697
-40,0	+19,4	389	389	C+E+Z	6,61	3,7856	9,1295
-40,0	+19,0	807,5	807,5	C+E+Z	11,49	8,0172	16,6469
-78,0	+22,0	186	186	C+E+Z	2,73	1,7766	15,5763
-40,0	+18,5	512	512	C+E	7,27	1,1935	14,0294
-40,0	+18,0	490	490	C+E	6,97	1,1410	12,9101
-40,0	+18,8	300	300	C+E	4,37	0,6794	12,4563
-40,0	+18,8	182	182	C+E	2,70	0,4057	12,1915
-40,0	+16,5	162	162	C+E	2,43	0,3633	11,8525
-40,0	+17,0	166	166	C+E	2,50	0,3718	11,4756
-40,0	+17,0	162	162	C+E	2,43	0,3633	11,1174
-40,0	+17,5	162	162	C+E	2,43	0,3621	10,7553
-40,0	+16,5	166	163	C+E	2,50	0,3657	10,3849
-40,0	+18,0	154	151	C+E	2,32	0,3367	10,0621
-40,0	+20,0	120	117	C+E	1,83	0,2577	9,8450
-40,0	+17,5	72	72	C+E	1,11	0,1589	9,7434
-40,0	+16,5	63	63	C+E+Z	0,98	0,6097	9,1446
-40,0	+17,0	63	59	C+E+Z	0,93	0,5699	8,5793
-40,0	+17,0	69	69	C+E+Z	1,07	0,6668	7,9008
-40,0	+18,0	57	57	C+E+Z	0,90	0,5486	7,3665
-40,0	+18,5	35	35	C+E	0,59	0,0766	7,3161
-40,0	+18,5	23	23	C+E	0,42	0,0502	7,2802
-40,0	+18,5	19	19	C+E	0,36	0,0415	7,2435
-40,0	+18,0	21	21	C+E+Z	0,39	0,2017	7,0392
-40,0	+19,0	8,5	8,5	C+E+Z	0,22	0,0813	6,9727
-40,0	+20,0	5,5	5,5	C+E+Z	0,17	0,0525	6,9238
-40,0	+19,5	4,0	4,0	C+E+Z	0,16	0,0382	6,8874
-40,0	+18,5	4,0	4,0	C+E+Z	0,16	0,0383	6,8491

Fortsetzung von Tabelle 16

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,0	+20,0	2,5	2,5	C+E+Z_2	0,10	0,0726	6,7780
-40,0	+18,5	2,5	2,5	C+E+Z_2	0,10	0,0730	6,7050
-40,0	+23,0	2,5	2,5	C+E+Z_2	0,10	0,0718	6,6332
-40,0	+20,0	2,5	2,5	C+E+Z_2	0,10	0,0724	6,5608
-40,0	+20,0	1,0	1,0	C+E+Z_2	0,10	0,0291	6,5338
-40,0	+20,0	1,5	1,5	C+E+Z_2	0,10	0,0436	6,4896
-40,0	+20,0	1,0	1,0	C+E+Z_2	0,10	0,0291	6,4611
+22,2	+19,5	22	22	C+E	0,39	0,0479	6,3935
+22,2	+19,0	22,5	22,5	C+E	0,40	0,0490	6,3231
+22,2	+19,5	19	19	C+E	0,36	0,0414	6,2851
+22,2	+22,5	10	20	C+E	0,38	0,0431	6,2412
+22,2	+21,0	14,5	14,5	C+E	0,30	0,0314	6,2149
+22,2	+24,5	4,5	4,5	C+E+Z_2	0,16	0,1288	6,0956
+22,2	+25,0	4,5	4,5	C+E	0,16	0,0095	6,0861
+22,2	+24,0	2,0	2,0	C+E+Z_2	0,10	0,0574	6,0310
+22,2	+25,0	1,0	1,0	C+E+Z_2	0,10	0,0286	6,0034
+94,9	+23,5	36	10,2	C+E+Z_2	0,62	0,2943	5,6825
+94,9	+21,5	27	27	C+E	0,47	0,0584	5,6309
+94,9	+25,0	28,5	28,5	C+E	0,50	0,0610	5,5689
+94,9	+24,0	26	26	C+E	0,44	0,0557	5,5150
+94,9	+23,0	18	18	C+E	0,36	0,0387	5,3428
+94,9	+22,5	15	15	C+E	0,30	0,0323	5,3129
+94,9	+23,5	14	14	C+E	0,22	0,0301	5,2836
+94,9	+23,5	19	19	C+E	0,37	0,0408	5,2394
+94,9	+25,5	8,5	8,5	C+E	0,21	0,0183	5,2287
+94,9	+25,0	5,5	5,5	C+E+Z_2	0,17	0,1572	5,0738
+94,9	+24,5	3,5	3,5	C+E+Z_2	0,15	0,1001	4,9752
+94,9	+23,0	5,5	5,5	C+E	0,17	0,0118	4,9619
+94,9	+24,0	2,5	2,5	C+E+Z_2	0,14	0,0716	4,8926
+94,9	+24,0	60	60	C+E	0,95	0,1293	4,7243
+94,9	+23,0	9,0	9,0	C+E	0,21	0,0173	4,7408
+94,9	+23,0	5,0	5,0	C+E	0,16	0,0107	4,7333

Fortsetzung von Tabelle 16

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
+94,9	+23,5	12	12	$C+E+Z_2$	0,25	0,3447	4,3836
+94,9	+24,0	5,5	5,5	$C+E+Z_2$	0,17	0,1577	4,2306
+94,9	+24,0	7,5	7,5	$C+E+Z_2$	0,20	0,2151	4,0140
+94,9	+24,0	10,5	10,5	$C+E+Z_2$	0,24	0,3010	3,7108

Tabelle 17

5. Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$
(Bedeutung der Spalten s. Tab. 13).
Für die Versuche wurde die Substanz 5 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-30,0	+17,0	610	610	$C+E+Z_1+Z_2$	7,48	32,4760	31,5341
-30,0	+17,0	440	440	$C+E+Z_1+Z_2$	5,23	23,3212	8,4754
-20,0	+19,5	314	152	C+E	3,71	0,4741	8,2151
-20,0	+17,0	257	111	C+E	2,99	0,3464	7,9532
-20,0	+17,0	197	145,2	C+E	2,25	0,4443	7,6747
-20,0	+21,0	104	104	C+E	1,07	0,3107	7,4251
-20,0	+18,0	72	72	C+E	0,69	0,2164	7,2561
-20,0	+18,0	48	48	C+E	0,28	0,1439	7,1478
-20,0	+18,5	26	26	C+E	0,11	0,0775	7,1029
-20,0	+19,5	24	24	C+E	0,09	0,0714	7,0345
-20,0	+18,0	16	16	$C+E+Z_1$	0,02	0,2479	6,7985
-20,0	+19,0	8	8	C+E	0,01	0,0238	6,7866
-20,0	+20,0	5,5	5,5	$C+E+Z_1$	0,01	0,0850	6,7052
-20,0	+19,5	4,5	4,5	$C+E+Z_1$	0,01	0,0693	6,6374
-20,0	+18,5	3,6	3,6	$C+E+Z_1$	0,01	0,0556	6,5832
-20,0	+19,0	2,2	2,2	$C+E+Z_1+Z$	0,01	0,0560	6,5292
+22,6	+21,0	21	15,6	$C+E+Z_1$	0,03	0,2388	6,2670
+22,6	+20,0	14	14	C+E	0,02	0,0415	6,2343
+22,6	+19,5	4,0	4,0	$C+E+Z_1+Z$	0,01	0,1016	6,1455

Fortsetzung von Tabelle 17

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
+22,6	+19,0	4,0	4,0	C+E	0,01	0,0119	6,1336
+22,6	+19,5	4,0	4,0	C+E	0,01	0,0119	6,1217
+22,6	+22,5	4,1	4,1	C+E+Z+Z_1	0,01	0,1031	6,0185
+22,6	+24,5	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,9450
+22,6	+25,0	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0799	5,8701
+22,6	+24,0	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0794	5,7952
+22,6	+25,0	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,7203
+22,6	+24,5	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,6454
+22,6	+23,0	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,5705
+22,6	+24,5	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,4956
+22,6	+24,0	3,0	3,0	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0749	5,4207
+22,6	+23,5	1,5	1,5	C+E+Z+Z_1	0,01	0,0374	5,3852
+100,0	+21,5	21,5	11,8	C+E+Z_1	0,02	0,1813	5,1842
+100,0	+23,0	15,2	15,2	C+E	0,02	0,0446	5,1459
+100,0	+22,5	12	12	C+E	0,01	0,0352	5,1139
+100,0	+23,5	8,6	8,6	C+E	0,02	0,0251	5,0801
+100,0	+25,0	8,0	8,0	C+E	0,02	0,0232	5,0576
+100,0	+23,0	6,5	6,5	C+E	0,02	0,0191	5,0400
+100,0	+24,0	6,0	6,0	C+E	0,02	0,0175	5,0229
+100,0	+23,0	5,2	5,2	C+E	0,02	0,0152	5,0086
+100,0	+23,0	4,0	4,0	C+E	0,01	0,0117	4,9981
+100,0	+24,0	1,3	1,3	C+E+Z+Z_1	0,00	0,0326	4,9682
+100,0	+24,0	1,3	1,3	C+E+Z+Z_1	0,00	0,0326	4,9356
+100,0	+24,0	1,3	1,3	C+E+Z+Z_1	0,00	0,0326	4,9030
+100,0	+24,0	1,3	1,3	C+E+Z+Z_1	0,00	0,0326	4,8703
+100,0	+24,5	0,9	0,9	C+E+Z_2+Z_1	0,00	0,0461	4,8247
+100,0	+23,5	1,3	1,3	C+E+Z_2+Z_1	0,00	0,0668	4,7575
+100,0	+24,0	0,9	0,9	C+E+Z_2+Z_1	0,00	0,0461	4,7118
+100,0	+24,5	0,9	0,9	C+E+Z_2+Z_1	0,00	0,0461	4,6657
+188,0	+22,0	352	260,3	C+E	4,15	0,7948	3,5853
+188,0	+21,5	100	100,0	C+E	0,99	0,2980	3,4924
+188,0	+20,2	59	59	C+E	0,50	0,1758	3,3500

Fortsetzung von Tabelle 17

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
+188,0	+22,5	32	32	C+E	0,19	0,0943	3,2777
+188,0	+22,5	13	13	C+E	0,02	0,0377	3,2554
+188,0	+22,2	3,5	3,5	C+E	0,01	0,0102	3,2529
+188,0	+23,5	0,9	0,9	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0462	3,2087
+300	+22,0	22	22	C+E	0,02	0,0649	3,1303
+305	+22,0	22	22	C+E	0,02	0,0649	3,0655
+308	+22,0	22	22	C+E	0,02	0,0649	3,0007
+308	+22,0	22	22	C+E	0,02	0,0649	2,9358
+310	+22,0	22	22	C+E	0,02	0,0649	2,8710
+315	+22,0	14	14	C+E	0,01	0,0413	2,8366
+304	+22,0	1,5	1,5	C+E	0,00	0,0044	2,8387

Tabelle 18

1. Isothermer Abbau von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tab. 13).

Für die Versuche wurde die Substanz 1 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,0	+19,0	766	766	C+E+Z	10,78	6,6754	5,6025
-40,0	+19,0	207	207	C+E+Z	2,97	1,7557	4,6298
-40,0	+19,0	766	766	C+E+Z	10,78	6,6754	10,5222
-40,0	+19,0	266	266	C+E+Z	3,76	2,2620	8,9605
-40,0	+19,5	581,2	581,2	C+E+Z	10,20	5,0261	13,5451
-40,0	+19,5	218	218	C+E+Z	3,10	1,8463	12,2044
-40,0	+23,0	242	242	C+E	3,57	0,4794	11,6951
-40,0	+23,0	240	240	C+E	3,53	0,4753	11,2226
-40,0	+23,0	233	166	C+E	3,45	0,3254	10,9070
-40,0	+21,5	220	124	C+E	3,27	0,2430	10,6806
-40,0	+22,0	200	134	C+E	2,96	0,2625	10,4467
-40,0	+22,5	142	142	C+E	2,13	0,2779	10,2505
-40,0	+20,0	112	112	C+E	1,73	0,2203	10,0709
-40,0	+22,0	79	79	C+E	1,24	0,1535	9,9648
-40,0	+23,0	43	43	C+E+Z	0,70	0,3630	9,6525
-40,0	+20,5	30	27	C+E+Z	0,52	0,2299	9,4404
-40,0	+20,5	30	27	C+E+Z	0,52	0,2299	9,2105
-40,0	+20,5	31	31	C+E+Z	0,53	0,2640	8,9451
-40,0	+22,0	30	30	C+E+Z	0,52	0,2543	8,6924
-40,0	+22,0	30	11	C+E+Z	0,52	0,0932	8,5992
-40,0	+22,0	30	25	C+E+Z	0,52	0,2118	8,3874
-40,0	+22,5	31	31	C+E+Z	0,53	0,2620	8,1241
-40,0	+23,0	30	30	C+E+Z	0,52	0,2535	7,8720
-40,0	+23,0	31	31	C+E+Z	0,53	0,2619	7,6088
-40,0	+22,5	19	19	C+E+Z	0,37	0,1604	7,4651
-40,0	+22,0	16	16	C+E+Z	0,32	0,1354	7,3338
-40,0	+22,0	12,5	12,5	C+E+Z	0,28	0,1059	7,2329
-40,0	+22,0	6,5	6,5	C+E+Z	0,10	0,0551	7,1862
+21,8	+21,0	45	45	C+E+Z	0,73	0,3829	6,7491
+21,8	+22,0	39	39	C+E+Z	0,64	0,3306	6,4271
+21,8	+22,0	25,5	25,5	C+E+Z	0,46	0,2160	6,2301
+21,8	+22,0	12,5	12,5	C+E+Z	0,28	0,1059	6,1424

Tabelle 19

2. Isothermer Abbau von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tab. 13).

Für die Versuche wurde die Substanz 2 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,5	+21,2	765	765	C+E+Z_1+Z_2	9,43	24,3927	23,6490
-40,5	+21,2	270	270	C+E+Z_1+Z_2	3,14	8,5075	15,6227
-40,5	+20,5	364	124,9	C+E+Z_1	4,33	1,1688	14,3625
-40,5	+20,2	360	360	C+E	4,23	0,6713	13,6951
-40,5	+21,2	354	354	C+E	4,19	0,6572	13,0438
-40,5	+21,2	258	258	C+E	2,99	0,4737	12,6634
-40,5	+23,0	258	258	C+E	2,99	0,4737	12,1897
-40,5	+20,3	258	258	C+E	2,99	0,4759	11,7138
-40,5	+22,9	258	258	C+E	2,99	0,4738	11,2400
-40,5	+20,5	258	51,6	C+E+Z_1	2,99	0,4815	10,7585
-40,5	+19,7	230	230	C+E	2,67	0,4232	10,3625
-40,5	+21,9	192	192	C+E	2,19	0,3498	10,0496
-40,5	+21,5	138	138	C+E	1,49	0,2495	9,8526
-40,5	+20,3	82	82	C+E	0,81	0,1479	9,7592
-40,5	+21,9	63	63	C+E	0,57	0,1424	9,6352
-40,5	+22,3	48	48	C+E	0,37	0,0856	9,5642
-40,5	+22,5	41,5	41,5	C+E	0,29	0,0750	9,4967
-40,5	+22,0	37	34	C+E	0,21	0,0606	9,4433
-40,5	+22,0	34	24	C+E+Z_1	0,27	0,2215	9,2219
-40,5	+21,0	30	30	C+E+Z_1	0,17	0,2779	8,9478
-40,5	+21,0	30	30	C+E+Z_1	0,17	0,2779	8,6699
-40,5	+20,8	28	28	C+E+Z_1	0,14	0,2595	8,4124
-40,5	+20,7	28	28	C+E+Z_1	0,14	0,2596	8,1528
-40,5	+21,9	28	21,5	C+E+Z_1	0,14	0,1996	7,9532
-40,5	+19,0	21	21	C+E+Z_1	0,04	0,1958	7,7642
-40,5	+21,0	16,5	16,5	C+E+Z_1	0,02	0,1528	7,6158
-40,5	+20,1	14,5	14,5	C+E+Z_1	0,02	0,1346	7,4831
-40,5	+17,5	8,5	8,5	C+E+Z_1	0,01	0,0797	7,4092
-40,5	+17,5	8,5	8,5	C+E+Z_1	0,01	0,0797	7,3295
-40,5	+20,5	2,5	2,5	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0782	7,2572

Fortsetzung von Tabelle 19

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,5	+20,6	2,0	2,0	C+E	0,00	0,0035	7,2540
-40,5	+20,2	0,9	0,9	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0282	7,2270
+100,0	+20,3	149	39,8	C+E	1,61	0,0762	7,0611
+100,0	+18,0	149	149	C+E	1,61	0,2730	6,7881
+100,0	+23,1	71	71	C+E	0,63	0,1266	6,7089
+100,0	+23,0	20	20	C+E+Z_1	0,02	0,1839	6,5560
+100,0	+23,8	13	13	C+E+Z_1	0,01	0,1192	6,4410
+100,0	+23,8	14	14	C+E+Z_1	0,01	0,1285	6,3118
+100,0	+23,4	6,0	6,0	C+E+Z_1	0,00	0,0555	6,2613
+100,0	+22,6	3,0	3,0	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0937	6,1694
+188,0	+24,5	394	183,4	C+E	4,65	0,3370	5,6406
+188,0	+24,3	174	174	C+E	1,95	0,3165	5,4322
+188,0	+24,8	90	90	C+E	0,89	0,1621	5,3114
+188,0	+25,0	58	58	C+E	0,47	0,1006	5,2265
+188,0	+22,8	49	49	C+E	0,36	0,0872	5,1437
+188,0	+22,6	44	44	C+E+Z_1	0,30	0,4059	4,7403
+188,0	+24,1	43	43	C+E+Z_1	0,29	0,3926	4,3482
+188,0	+23,0	38	38	C+E+Z_1	0,23	0,3467	4,0039
+188,0	+26,0	36,5	36,5	C+E+Z_1	0,21	0,3324	3,6723
+188,0	+21,8	25	25	C+E+Z_1	0,06	0,2308	3,4474
+188,0	+21,4	25	25	C+E+Z_1	0,02	0,1017	3,3523
+188,0	+22,5	7,5	7,5	C+E+Z_1+Z_2	0,01	0,2329	3,1212
+188,0	+27,0	4,0	4,0	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,1224	3,0003
+188,0	+25,5	1,5	1,5	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0461	2,9556
+188,0	+25,4	0,5	0,5	C+E+Z_1+Z_2	0,00	0,0154	2,9407
+320	+23,5	36,5	36,5	C+E+Z_1+Z_2	0,21	0,6309	2,2967
+320	+24,2	12,5	12,5	C+E	0,01	0,0223	2,2836

Tabelle 20

3. Isothermer Abbau von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tab. 13).

Für die Versuche wurde die Substanz 3 verwendet.

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-42,0	+20,6	758	758	C+E+Z	10,70	7,3514	6,3611
-42,0	+20,6	675	675	C+E+Z	0,94	0,6407	5,8289
-42,0	+20,8	758	758	C+E+Z	10,70	7,3514	13,0718
-42,0	+20,8	281,5	281,5	C+E+Z	3,99	2,6658	11,0285
-44,0	+20,5	830,4	830,4	C+E+Z	11,76	8,0886	18,4001
-50,0	+20,5	243	243	C+E+Z	3,42	2,2991	16,8540
-40,0	+18,6	388	388	C+E	5,47	0,5460	16,1329
-40,0	+18,6	368	368	C+E	5,20	0,5158	15,6432
-40,0	+23,2	388	388	C+E	5,47	0,5377	15,0794
-40,0	+22,9	384	384	C+E	5,41	0,5321	14,5525
-40,0	+23,0	388	388	C+E	5,47	0,5377	14,0096
-40,0	+23,3	381	381	C+E	5,36	0,5279	13,4908
-40,0	+23,6	384	384	C+E	5,41	0,5321	12,9548
-40,0	+23,6	255,5	255,5	C+E	5,00	0,4875	12,5045
-40,0	+23,5	289	289	C+E	4,07	0,3920	12,1994
-40,0	+23,6	268	268	C+E	3,76	0,3618	11,8651
-40,0	+24,0	258	258	C+E	3,61	0,3463	11,5318
-40,0	+23,4	258	258	C+E	3,61	0,3470	11,1848
-40,0	+25,0	258	258	C+E	3,61	0,3451	10,8397
-40,0	+24,3	258	258	C+E	3,61	0,3460	10,4937
-40,0	+24,3	194	194	C+E	2,72	0,2564	10,3209
-40,0	+24,9	126	126	C+E	1,77	0,1637	10,2461
-40,0	+25,0	108	108	C+E	1,52	0,1396	10,1297
-40,0	+22,8	100	100	C+E	1,40	0,1300	10,0104
-40,0	+22,6	40,5	40,5	C+E+Z	0,55	0,3766	9,7116
-40,0	+24,0	34	34	C+E+Z	0,46	0,3144	9,4057
-40,0	+21,3	34	34	C+E+Z	0,46	0,3174	9,0883
-40,0	+21,2	33	33	C+E+Z	0,46	0,3080	8,7816
-40,0	+22,1	33	33	C+E+Z	0,46	0,3071	8,4745
-40,0	+22,2	27	27	C+E+Z	0,37	0,2511	8,2312

Fortsetzung von Tabelle 20

t_R °C	t_Z °C	p_1 Torr	p_2 Torr	V ml	E ml	x mmol	x_{korr} mmol
-40,0	+26,2	33	33	C+E	0,46	0,0418	8,1816
-40,0	+27,0	23,5	23,5	C+E+Z	0,30	0,2150	7,9790
-40,0	+26,8	18,0	18,0	C+E+Z	0,21	0,1648	7,8214
-40,0	+25,0	14,5	14,5	C+E+Z	0,17	0,1335	7,6925
-40,0	+22,0	12,0	12,0	C+E+Z	0,15	0,1116	7,5841
-40,0	+25,1	4,5	4,5	C+E+Z	0,16	0,0415	7,5524
-40,0	+25,5	2,8	2,8	C+E+Z	0,04	0,0253	7,5294
+64,5	+23,5	110	89,7	C+E+Z	3,55	0,8397	6,6020
+64,5	+24,2	20,5	20,5	C+E+Z	0,27	0,1899	6,4868
+64,5	+24,5	16,5	3,33	C+E+Z	0,21	0,0307	6,4598

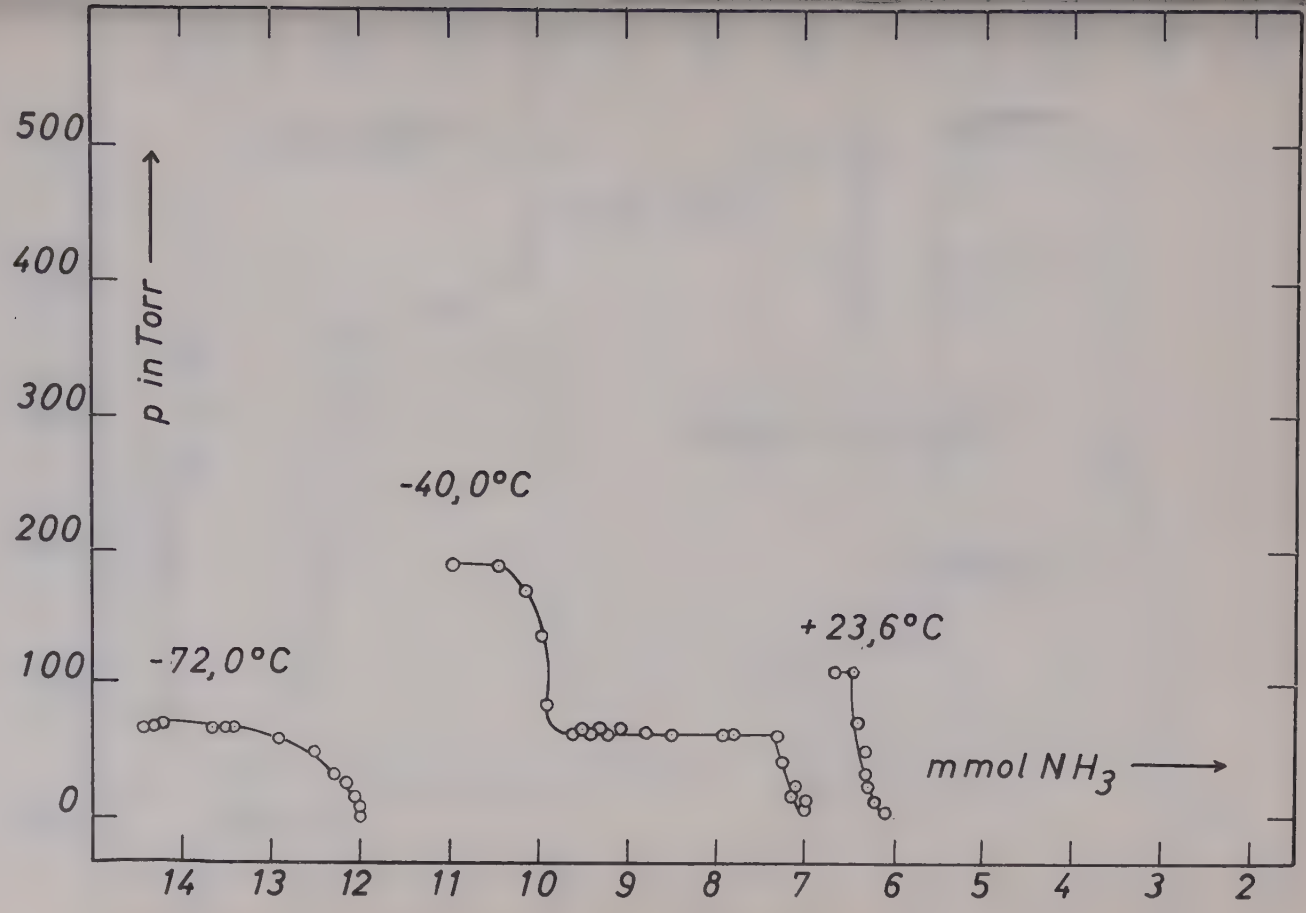
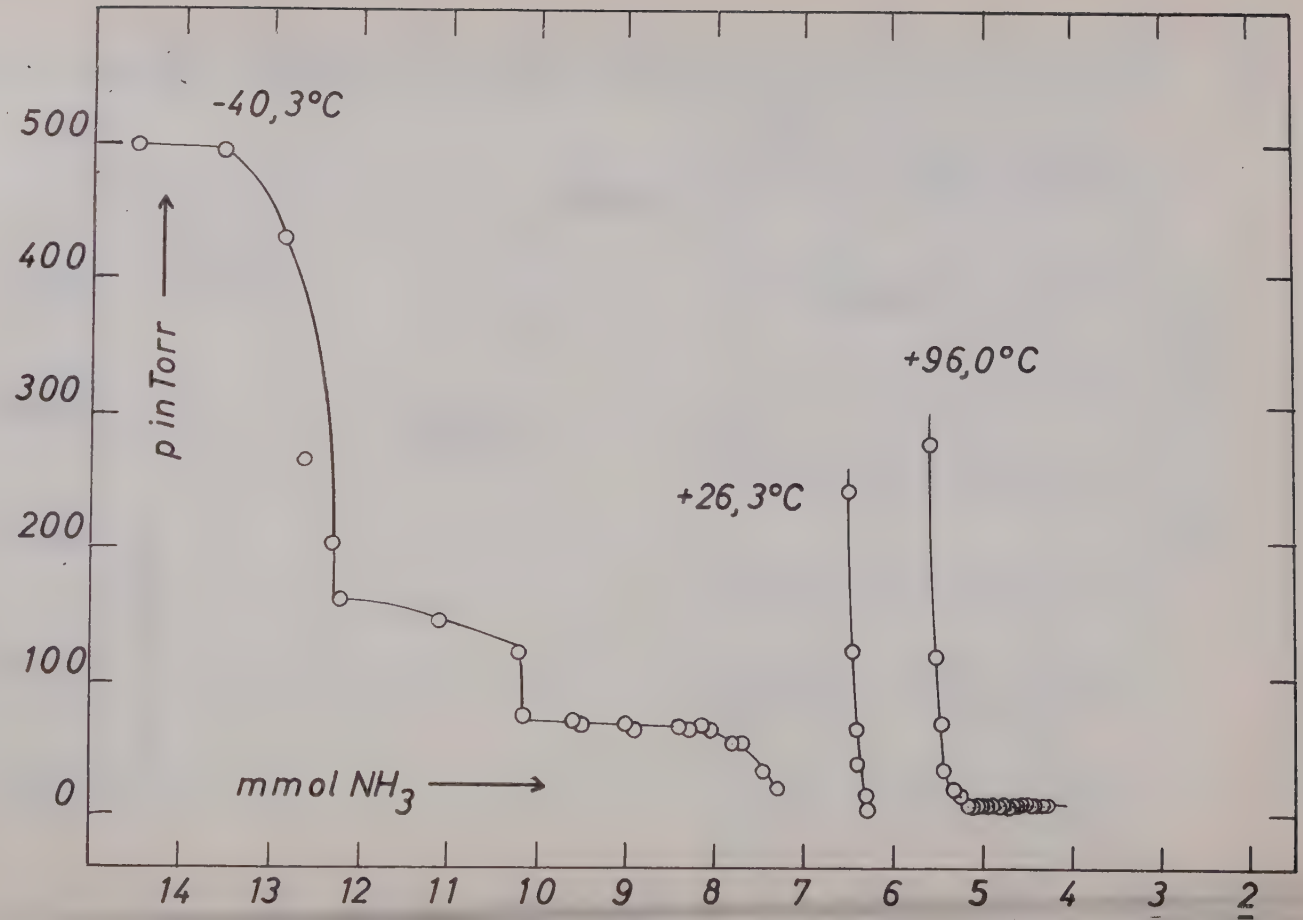


Abb. 10 Nr. 1 Isothermer Abbau von $VCl_3 \cdot x NH_3$


-40,3°C
+26,3°C
+96,0°C
p in Torr
mmol NH3
500
400
300
200
100
0
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

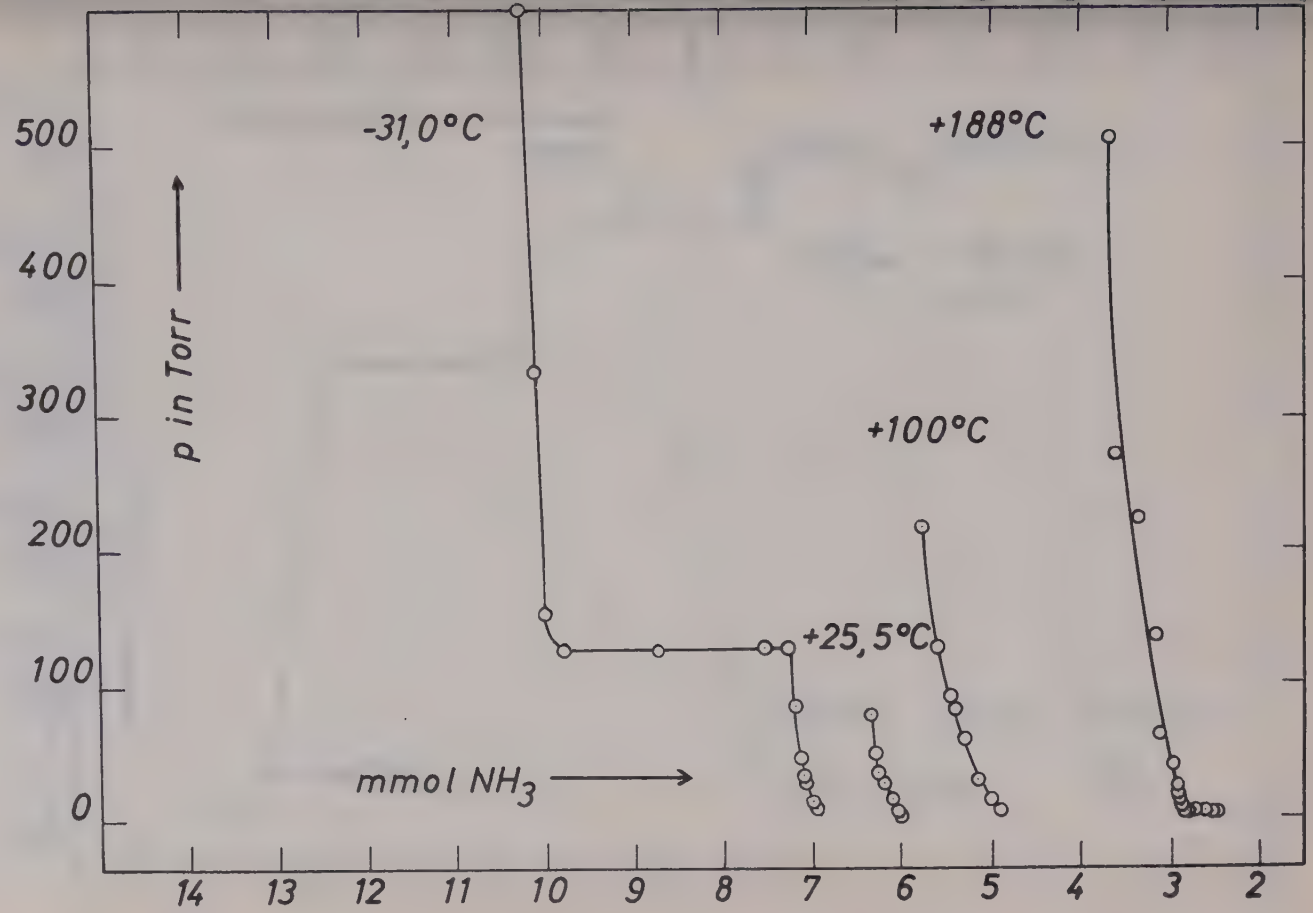
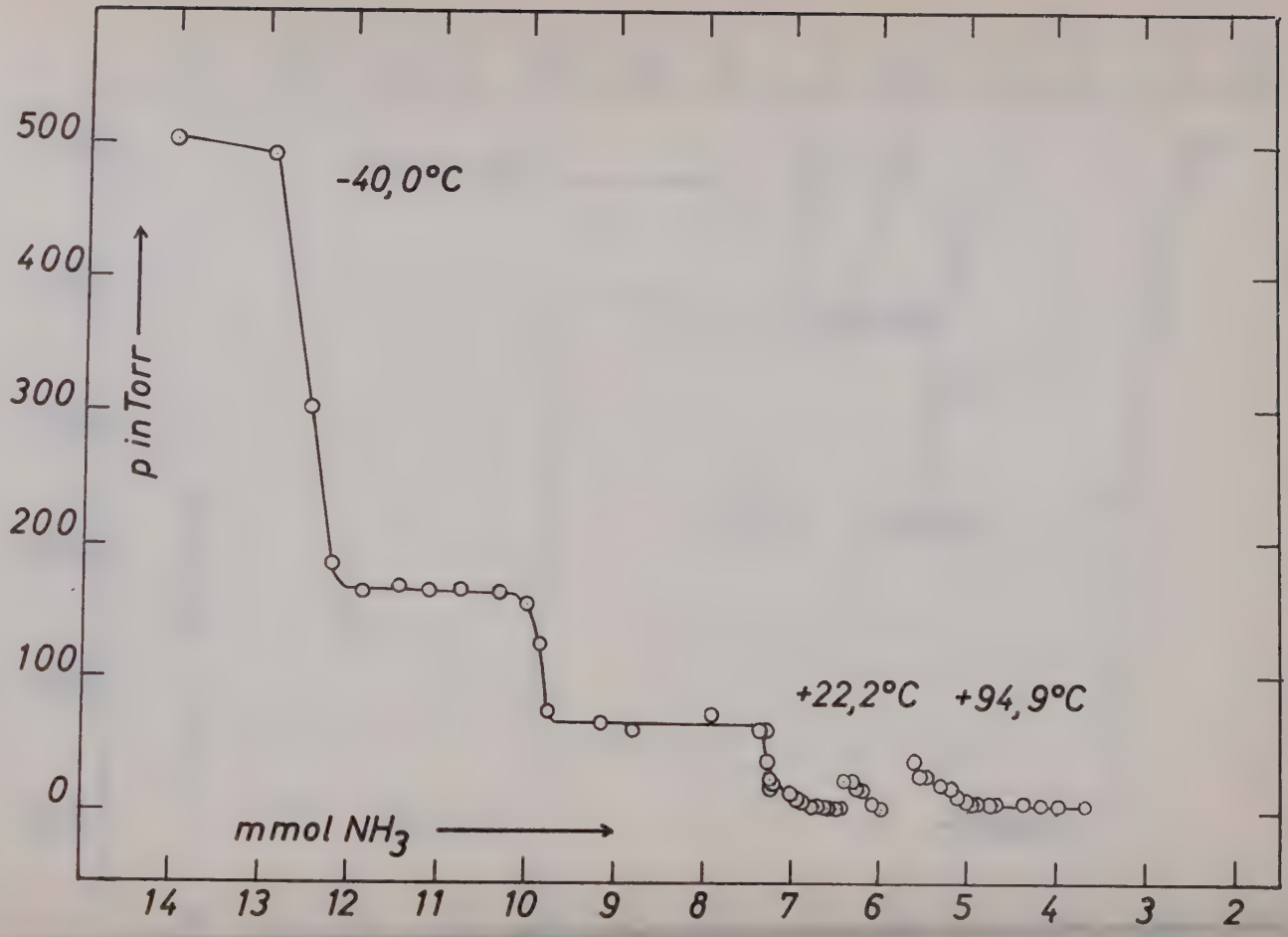

-31,0°C
+188°C
+100°C
+25,5°C
p in Torr
mmol NH3
500
400
300
200
100
0
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

Abb.10 Nr.3


500
400
300
200
100
0
p in Torr
-40,0°C
+22,2°C
+94,9°C
mmol NH3
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

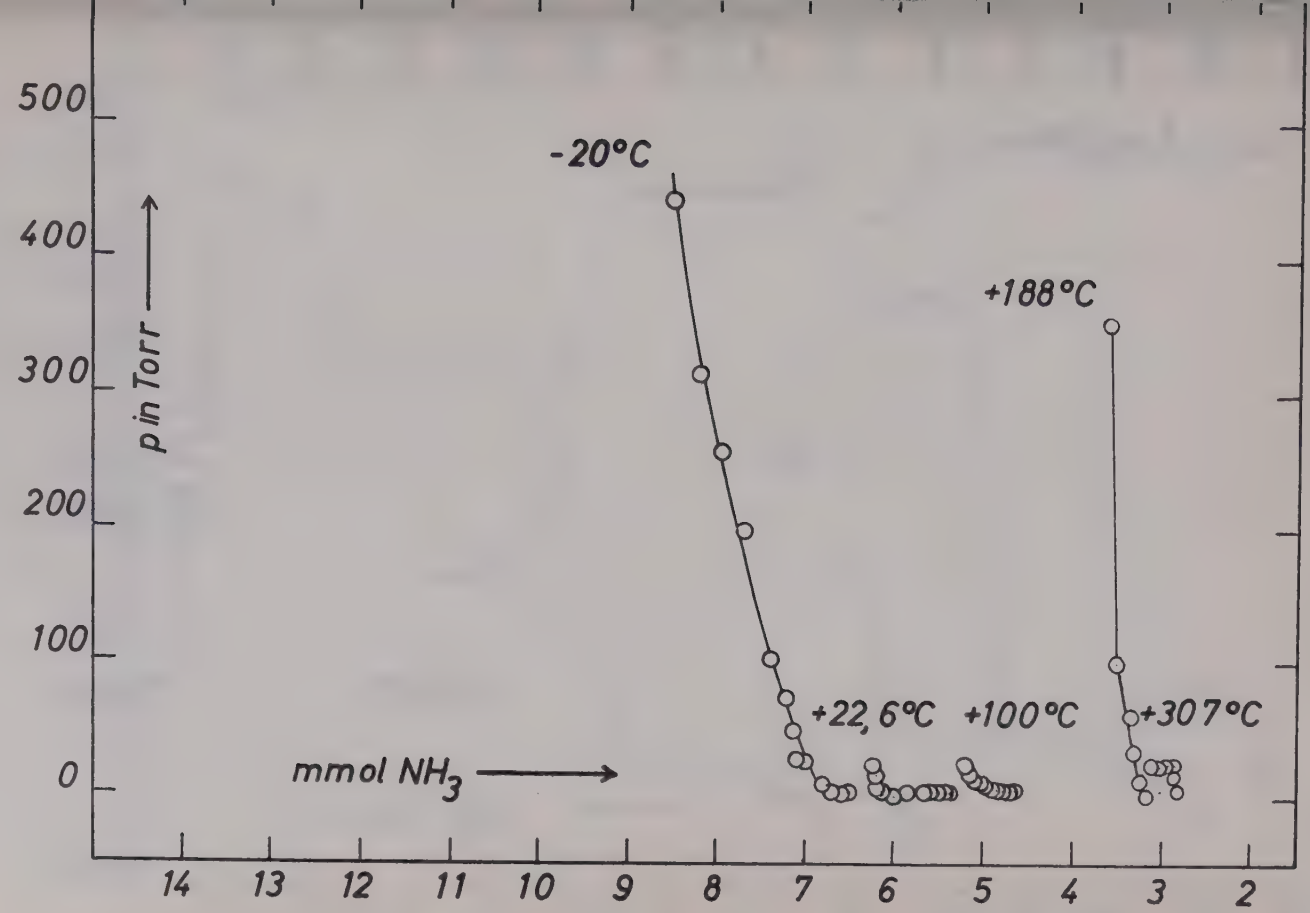
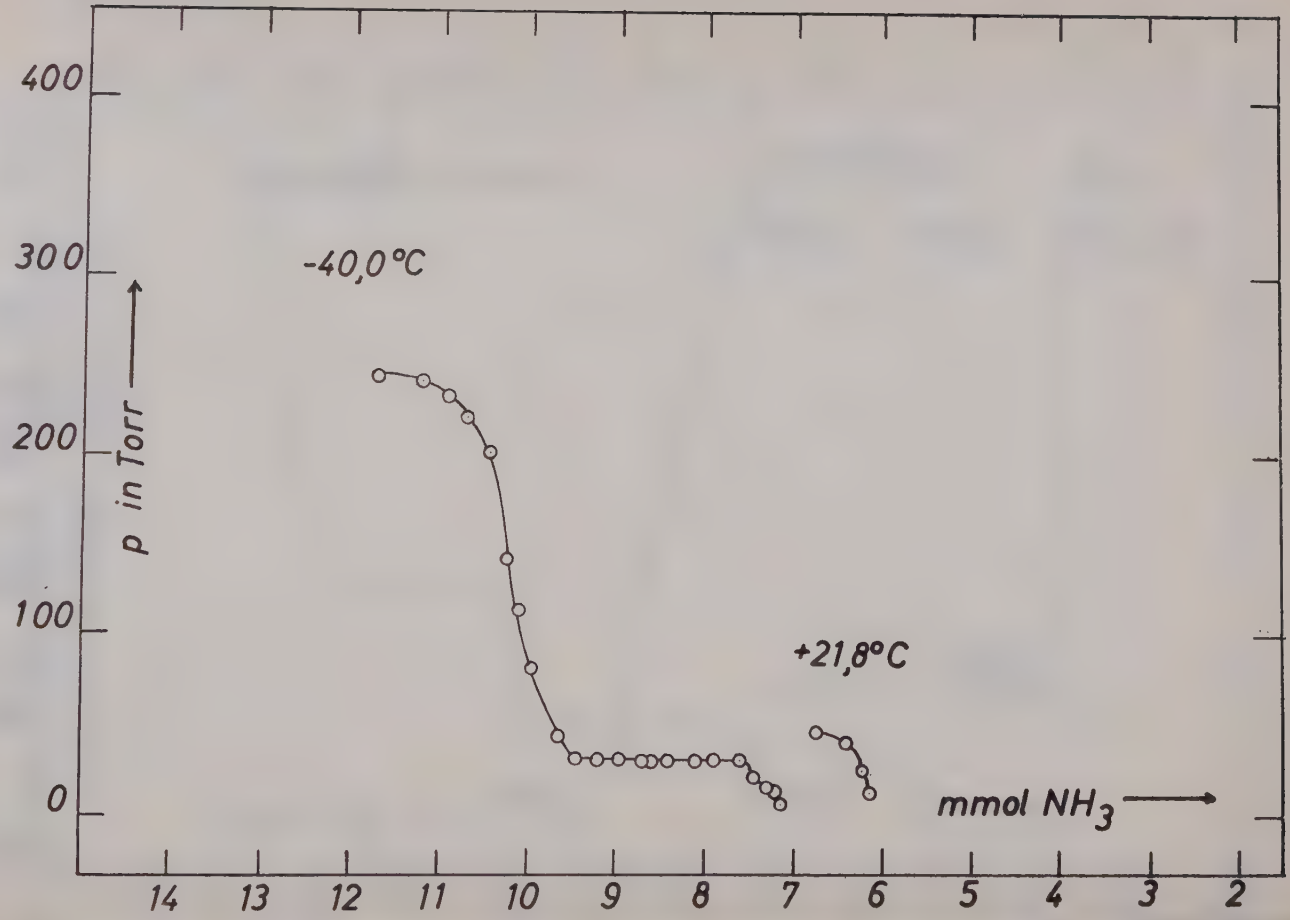

500
400
300
200
100
0
p in Torr
-20°C
+188°C
+22,6°C
+100°C
+307°C
mmol NH3
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

Abb. 10 Nr.5


400
300
200
100
0
p in Torr
-40,0°C
+21,8°C
mmol NH3
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

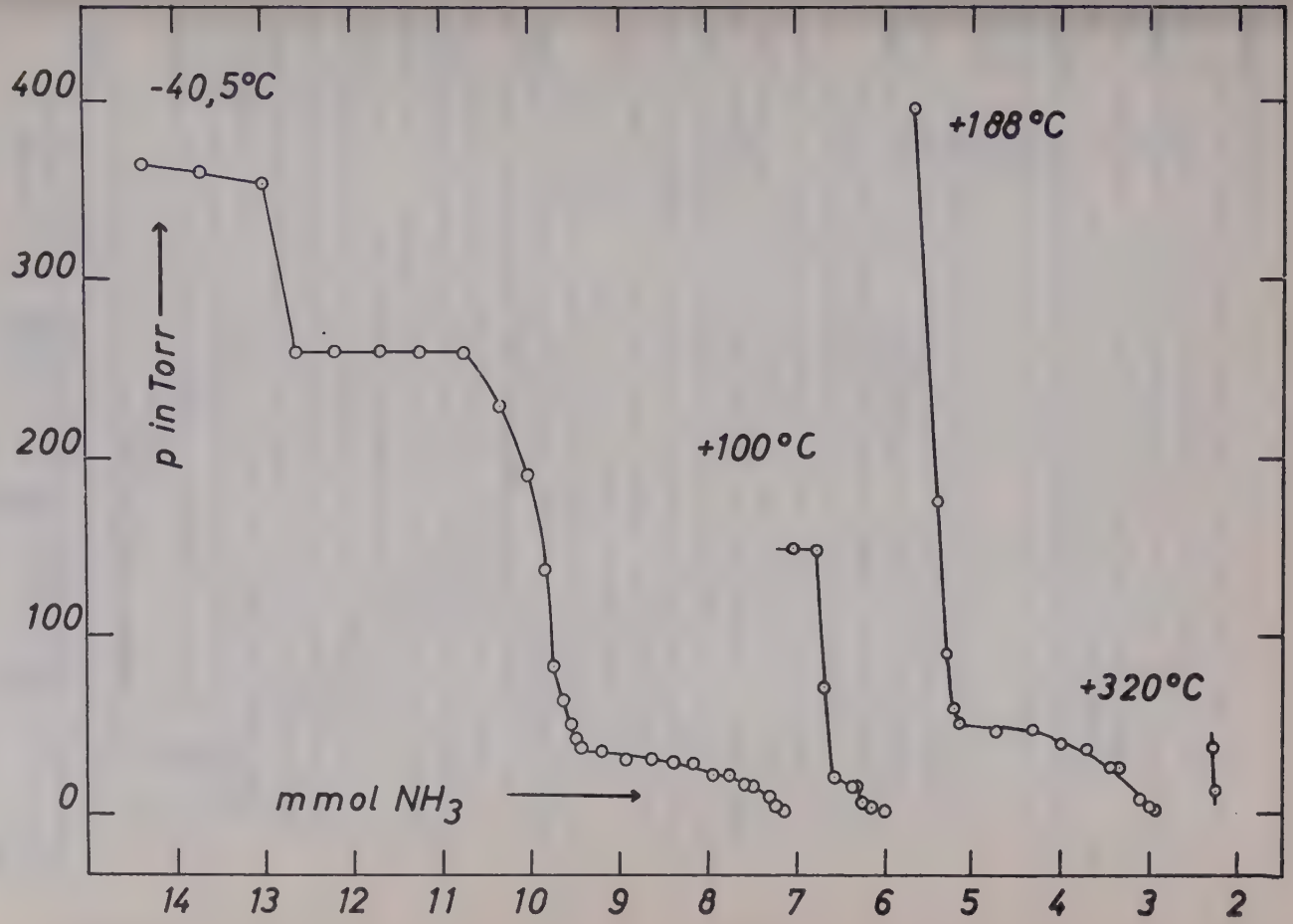
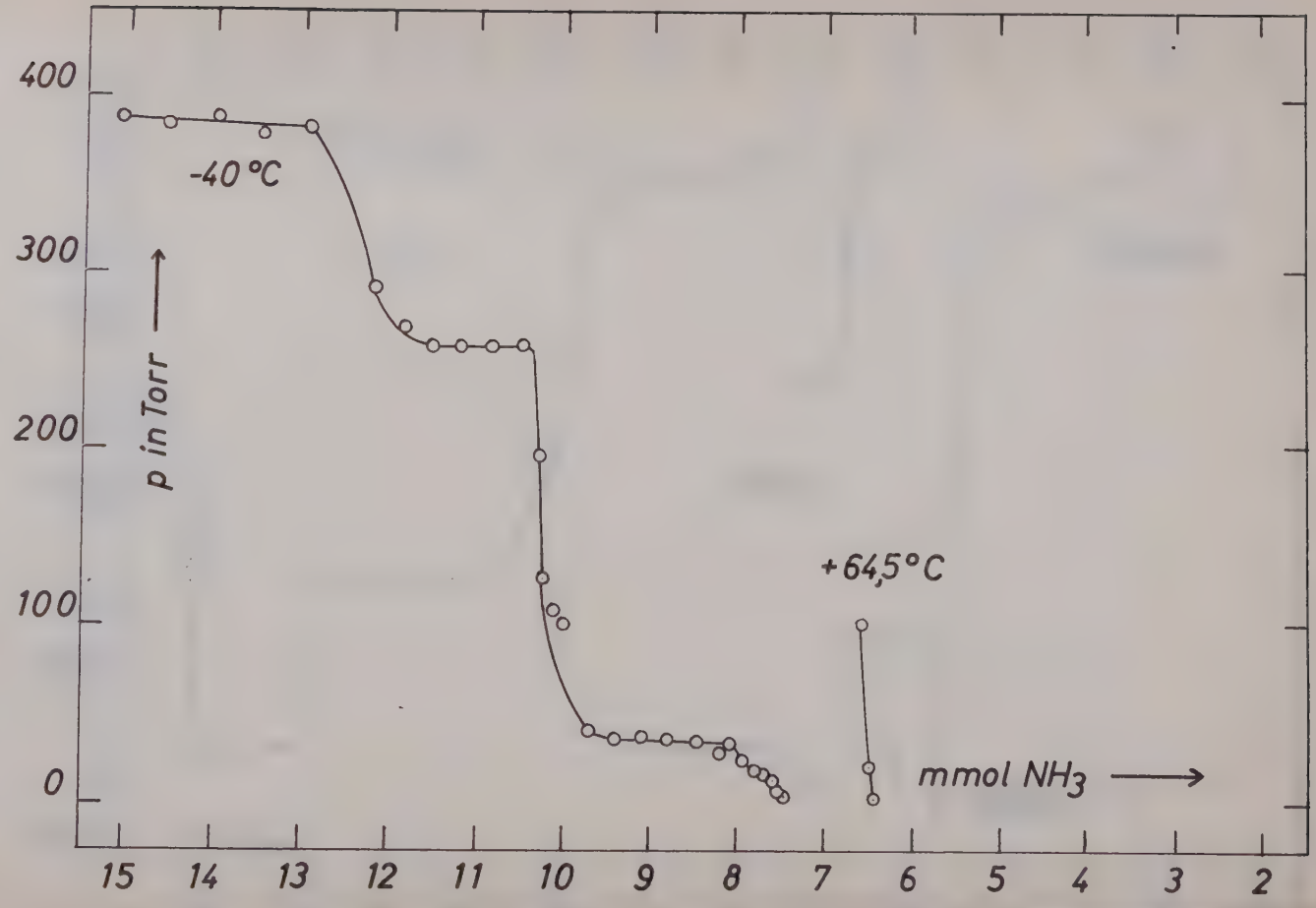

400
300
200
100
0
-40,5°C
+188°C
+100°C
+320°C
p in Torr
mmol NH3
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

Abb 11 Nr 2


400
300
200
100
0
p in Torr
-40 °C
+64,5°C
mmol NH3
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2

b) Isobarer Abbau

In den nachfolgenden Tabellen 21-24 und der Abb. 12 sind die Ergebnisse des isobaren Abbaus von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ bei 43 Torr im Temperaturbereich von -78° C bis +320° C zusammengestellt. Die Ergebnisse entsprechen denen von F. E p h r a i m und E. A m m a n n (2), die im Temperaturbereich oberhalb Zimmertemperatur und bei Atmosphärendruck schon einen isobaren Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ durchgeführt haben.

Die Durchführung des Aufbaus geschah in folgender Weise: In der für die tensieudiometrischen Messungen benutzten Apparatur wurde eine bestimmte Substanzmenge mit Ammoniak-Gas behandelt, bis die von der Einwaage aufgenommene Ammoniakmenge mehr als 12 mmol NH_3 pro mmol Einwaage betrug. Als Ausgangsstoffe für den Aufbau der Ammoniakate dienten im Falle des VCl_3 zwei weitere Portionen des gleichen Präparates, mit dem auch der isotherme Abbau durchgeführt wurde. Diese sind in der Tabelle 21 als "Subst. 6" und "Subst. 7" bezeichnet. Im Falle des VBr_3 wurde eine weitere Portion des 2. Präparates verwendet, von dem die 1. Portion als "Subst. 3" für den isothermen Abbau verwendet worden war. Diese ist in der Tabelle 21 als "Subst.4" bezeichnet.

Die einzelnen Daten für den Aufbau sind in Tabelle 21 angeführt. Die zweite Kolumne gibt die Daten für den Aufbau des aus der Subst. 6 dargestellten Ammoniakats, die Kolumnen 3 und 4 beziehen sich auf den Aufbau des aus der Subst. 7 dargestellten Ammoniakats, der in diesem Falle in zwei Schritten erfolgte. Die Daten der 5. Kolumne beziehen sich auf den Aufbau des aus dem VBr_3 (Subst. 4) dargestellten Ammoniakats.

Die Berechnung der Aufbau- und Abbauschritte erfolgte wie bei den isothermen Untersuchungen. Beim isobaren Abbau in der tensieudiometrischen Apparatur wurde zu jedem Abbauschritt die niedrigste Temperatur ermittelt, bei der sich der Druck von 43 Torr noch gerade einstellte, wenn eine durchschnittliche Einstellzeit von 1 bis 2 Stunden eingehalten wurde.

Tabelle 21

Aufbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ für isobaren Abbau

I	$VCl_3 \cdot x\ NH_3$	$VCl_3 \cdot x\ NH_3$	$VCl_3 \cdot x\ NH_3$	$VBr_3 \cdot x\ NH_3$
II	Subst. 6	Subst. 7	Subst. 7	Subst. 4
III	1	1	2	1
IV	761	758	761	665

Fortsetzung von Tabelle 21

V	92	217	395	190
VI	10,84	10,79	10,84	8,28
VII	1,40	3,18	6,06	2,37
VIII	23° C	22,1° C	20° C	20,6° C
IX	-68° C	-38° C	-45° C	-40° C
X	$C+E_1+Z$ = 545,75ml	$C+E_1+Z$ = 545,70ml	$C+E_1+Z$ = 545,75ml	$C+E_1+Z_1+Z_2$ = 2153,40ml
XI	$C+E_2+Z$ = 536,31ml	$C+E_2+Z$ = 538,10ml	$C+E_2+Z$ = 540,97ml	$C+E_2+Z_1+Z_2$ = 2177,49ml
XII	1,27764	1,65903	1,65903	3,45547
XIII	52,366	52,366	52,366	52,138
XIV	413,391	413,391	413,391	2022,467
XV	22,8413	22,8190	23,0752	79,4000
XVI	2,7114 0,3825	6,4877	11,8650 1,4770	22,6210 0,6923
XVII	121,517	121,517	121,517	122,648
XVIII	15,4561	9,8439	15,7107	16,2313

Bedeutung der Spalten:

I = Stoff
II = Substanz, die für den Aufbau verwendet wurde
III = Nr. des Aufbauschrittes
IV = p_1 (Druck des NH_3 im Volumen V_1 in Torr vor Beginn des Aufbaus)
V = p_2 (Druck des NH_3 im Volumen V_2 in Torr nach Beendigung des Aufbaus bzw. des Aufbauschritts)
VI = E_1 (Volumen im Tensieudiometerrohr) in ml
VII = E_2 (Volumen im Tensieudiometerrohr) in ml
VIII = Zimmertemperatur in °C
IX = Temperatur des Reaktionsgefäßes in °C
X = V_1, d. h. Volumen des Ammoniaks in der Apparatur vor Beginn des Aufbaus
XI = V_2, d. h. Volumen des Ammoniaks in der Apparatur nach Beendigung des Aufbaus bzw. des Aufbauschrittes
XII = Einwaage in mmol
XIII = Volumen des Reaktionsgefäßes in ml
XIV = Volumen der Zusatzgefäße Z oder Z_1+Z_2 in ml
XV = NH_3-Menge $_1$ in mmol, noch nicht durch die Einwaage dividiert
XVI = NH_3-Menge $_2$ in mmol, noch nicht durch die Einwaage dividiert (s. Gl. 4, Seite 62)
XVII = Volumen C in ml
XVIII = x_{korr} (Zusammensetzung des Bodenörpers s. Gl. 7, Seite 62)

Tabelle 22

1. Isobarer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

Für die Versuche wurde die Substanz 6 verwendet.

Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol	Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol
1	23,2	-78	15,4561	27	24,5	-42	8,267
2	23,2	-78	13,917	28	17,5	-42	8,041
3	23,2	-78	13,691	29	17,2	-39	7,815
4	23,4	-78	13,465	30	16,8	-36	7,589
5	20,7	-78	13,239	31	17,2	-31	7,363
6	23,0	-78	13,013	32	18,0	-27	7,137
7	23,0	-78	12,787	33	18,0	-16	6,911
8	24,0	-78	12,561	34	21,5	- 5	6,685
9	24,0	-64	12,335	35	23,0	+10	6,459
10	24,0	-60	12,109	36	22,2	+31	6,233
11	24,2	-54	11,883	37	21,0	+53	6,007
12	24,2	-54	11,657	38	21,0	+76	5,781
13	24,2	-54	11,431	39	20,5	+101	5,555
14	24,2	-54	11,205	40	21,0	+122	5,329
15	24,3	-54	10,979	41	22,0	+128	5,103
16	24,4	-53	10,753	42	22,0	+138	4,877
17	24,4	-53	10,527	43	21,5	+145	4,651
18	24,2	-53	10,301	44	23,0	+150	4,425
19	24,5	-52	10,075	45	24,5	+160	4,063
20	24,6	-50	9,849	46	23,5	+166	3,570
21	24,3	-42	9,623	47	20,5	+174	3,344
22	24,4	-42	9,397	48	21,5	+190	3,119
23	24,4	-41	9,171	49	22,5	+220	2,893
24	24,4	-42	8,945	50	22,5	+260	2,667
25	24,5	-42	8,719	51	22,0	+380	2,441
26	24,5	-42	8,493				

Bedeutung der Spalten:

t_Z °C = Zimmertemperatur

t_R °C = Temperatur des Reaktionsgefäßes

x_{korr} = Zusammensetzung des Bodenkörpers, s. Gl. 7, S. 62

Konstante Größen für den Abbau:
p = 43 Torr, V = C+E = 121,517 + 0,637 ml, Zeit = 1-2 Stunden,
Einwaage = 1,27764 mmol, R = 52,366 ml,
abgesaugte Menge NH_3 je Schritt = 0,226 mmol

Tabelle 23

2. Isobarer Abbau von $VCl_3 \cdot x\ NH_3$

Für die Versuche wurde die Substanz 7 verwendet.

Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol	Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol
1	20,0	-45	15,7107	40	22,0	-42	8,832
2	22,1	-78	15,445	41	22,0	-42	8,658
3	22,2	-78	15,271	42	22,0	-42	8,484
4	22,0	-78	15,097	43	22,0	-42	8,310
5	22,1	-78	14,923	44	21,5	-42	8,136
6	21,3	-78	14,749	45	21,8	-41	7,962
7	21,3	-78	14,575	46	22,0	-41	7,788
8	20,8	-78	14,401	47	22,2	-39	7,614
9	21,0	-78	14,227	48	22,2	-34	7,440
10	21,0	-78	14,053	49	22,3	-28	7,266
11	21,5	-78	13,879	50	24,5	-21	7,092
12	21,3	-78	13,705	51	22,5	- 9	6,918
13	21,8	-78	13,531	52	22,5	+ 1	6,744
14	22,0	-78	13,357	53	22,0	+14	6,570
15	21,5	-78	13,183	54	21,8	+25	6,396
16	21,5	-78	13,009	55	22,0	+45	6,222
17	21,5	-78	12,835	56	21,0	+64	6,048
18	21,0	-78	12,661	57	21,0	+88	5,874
19	21,0	-70	12,487	58	21,0	+96	5,700
20	23,1	-60	12,313	59	22,2	+108	5,526
21	24,5	-59	12,139	60	21,0	+115	5,352
22	23,4	-55	11,965	61	21,5	+120	5,178
23	23,5	-55	11,791	62	20,0	+127	5,004
24	23,3	-55	11,617	63	20,5	+133	4,830
25	24,0	-55	11,443	64	20,5	+137	4,656
26	23,5	-54	11,269	65	20,5	+142	4,482
27	23,3	-54	11,095	66	20,5	+144	4,308
28	24,0	-54	10,921	67	20,6	+147	4,134
29	23,5	-54	10,747	68	20,2	+152	3,960
30	23,2	-54	10,573	69	22,0	+156	3,786
31	23,0	-53	10,399	70	22,0	+160	3,612
32	22,5	-51	10,225	71	22,5	+162	3,438
33	22,0	-49	10,051	72	23,5	+170	3,264
34	21,2	-47	9,877	73	21,8	+180	3,090
35	21,5	-45	9,703	74	22,7	+198	2,916
36	21,6	-43	9,529	75	23,7	+218	2,742
37	21,5	-42	9,354	76	22,0	+233	2,568
38	21,8	-42	9,180	77	22,2	+247	2,394
39	22,0	-42	9,006	78	22,0	+350	2,220

Bedeutung der Spalten s. Tab. 22.
Konstante Größen für den Abbau:
p = 43 Torr, V = C+E = 121,517 + 0,673 ml, Zeit = 1-2 Stunden,

Einwaage = 1,65903 mmol, R = 52,366 ml,
abgesaugte Menge NH_3 je Schritt = 0,174 mmol.

Tabelle 24

1. Isobarer Abbau von $VBr_3 \cdot x\ NH_3$

Für die Versuche wurde die Substanz 4 verwendet.

Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol	Nr.	t_Z °C	t_R °C	x_{korr} mmol
1	20,6	-40	16,2315	39	21,1	-35	9,080
2	20,0	-78	16,177	40	21,0	-34	8,641
3	20,3	-78	15,739	41	21,1	-33	8,557
4	20,7	-78	15,654	42	21,1	-33	8,472
5	21,0	-78	15,569	43	21,5	-33	8,387
6	21,0	-78	15,485	44	21,4	-32	8,303
7	21,0	-78	15,400	45	20,5	-29	7,864
8	21,2	-78	15,315	46	20,2	-28	7,779
9	20,9	-78	15,230	47	20,0	-16	7,340
10	20,4	-78	15,146	48	20,0	- 8	7,256
11	20,6	-78	14,707	49	20,0	+ 4	7,171
12	20,8	-78	14,269	50	20,2	+13	7,086
13	20,8	-78	13,830	51	21,8	+23	6,648
14	21,8	-78	13,745	52	21,8	+70	6,209
15	20,8	-78	13,661	52	24,0	+120	6,124
16	20,7	-78	13,576	54	23,5	+125	6,040
17	21,0	-78	13,491	55	24,3	+128	5,955
18	21,0	-78	13,406	56	21,5	+134	5,870
19	22,2	-78	13,322	57	20,8	+135	5,785
20	22,7	-78	13,237	58	20,5	+137	5,700
21	20,3	-78	12,798	59	23,5	+140	5,616
22	20,7	-78	12,714	60	20,0	+150	5,531
23	20,7	-70	12,275	61	20,0	+153	5,446
24	20,9	-67	12,190	62	22,3	+190	5,008
25	22,0	-60	11,752	63	23,0	+191	4,923
26	22,0	-59	11,667	64	21,8	+192	4,839
27	22,5	-55	11,228	65	23,3	+198	4,754
28	22,5	-54	11,144	66	24,0	+203	4,669
29	22,8	-52	11,059	67	24,5	+207	4,584
30	23,5	-51	10,620	68	21,5	+225	4,500
31	23,7	-51	10,112	69	22,0	+250	4,061
32	23,0	-50	10,027	70	23,0	+282	3,976
33	22,8	-51	9,942	71	22,5	+315	3,538
34	22,4	-51	9,878	72	22,5	+315	3,099
35	22,8	-48	9,773	73	23,5	+315	3,014
36	20,8	-35	9,334	74	23,0	+380	2,576
37	20,8	-35	9,249	75	23,0	+380	2,491
38	21,1	-35	9,165				

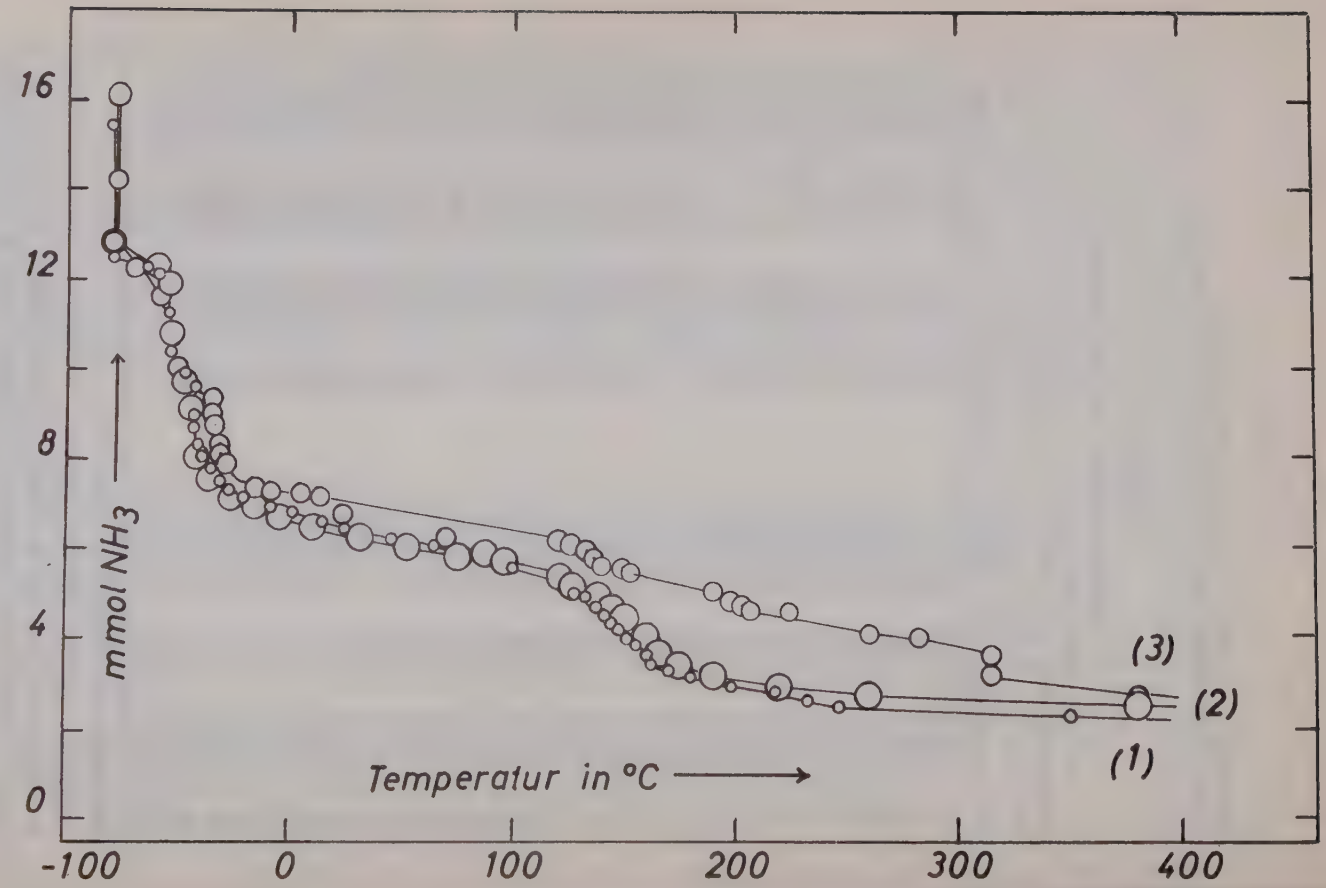
Bedeutung der Spalten s. Tab. 22.

Konstante Größen für den Abbau:

p = 43 Torr, V = C+E = 122,97 ml oder C+E+Z_1 = 636,597 ml

Zeit= 1-2 Stunden, Einwaage = 3,45547 mmol, R = 52,138 ml,

abgesaugte Menge NH_3 je Schritt = 0,08474 oder 0,4387 mmol


16
12
8
4
0
mmol NH3
Temperatur in °C
-100
0
100
200
300
400
(3)
(2)
(1)

Wie aus den Tabellen 13 bis 17 hervorgeht, wurden fünf isotherme Abbauten des Produktes $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind graphisch in den Abbildungen 10, Nr. 1 bis 10, Nr. 5 dargestellt. Abbildung 10, Nr. 1 enthält das Ergebnis des Abbaus von Substanz 1. Der Abbau wurde bei -72° C begonnen und ergab eine Stufe bei x = 12. Die Fortsetzung des Abbaus bei -40,0° C führte zur Auffindung einer Stufe bei x = 10 und einer Stufe bei x = 7. Um das Produkt der Zusammensetzung $VCl_3 \cdot 7\ NH_3$ weiter abzubauen, war es erforderlich, eine höhere Abbautemperatur zu wählen. Die Fortsetzung des Abbaus bei +23,6° C ergab eine Stufe bei x = 6.

Abbildung 10, Nr. 2 stellt die Meßergebnisse des Abbaus von Substanz 2 dar. Dieser Abbau unterscheidet sich vom ersten dadurch, daß er mit einer Abbautemperatur von -40,3° C begonnen wurde. Dadurch war es möglich, zwischen x = 14 und x = 7 ohne Wechsel der Arbeitstemperatur abzubauen. Außerdem gelang es, über die schon beim ersten Abbau erhaltenen Stufen bei x = 12, 10, 7, 6 hinaus noch bei +96,0 eine Stufe mit x = 5 aufzufinden.

Beim Abbau von Substanz 3 (Abb. 10, Nr. 3) wurde versucht, den Abbaubereich zwischen x = 10 und x = 3 genauer zu erfassen. Hierbei wurde über die Stufe bei x = 5 hinaus eine weitere bei x = 3 gefunden. Die Arbeitstemperatur beim Abbau des Produktes $VCl_3 \cdot 3\ NH_3$ zum Produkt $VCl_3 \cdot 2\ NH_3$ betrug 138° C.

Der Abbau von Substanz 4 (Abb. 10, Nr. 4) wurde im Abbaubereich von x = 14 bis x = 4 durchgeführt. Er ergab in Übereinstimmung mit dem zweiten Abbau Stufen bei x = 12, 10, 7, 6, 5.

Der Abbau von Substanz 5 (Abb. 10, Nr. 5) ergab über die in den vier anderen Abbauten gefundenen Ergebnisse hinaus noch den Befund, daß bei Erhöhung der Abbautemperatur über 188° C hinaus nur noch eine sehr geringfügige Ammoniakabspaltung eintrat. Statt dessen begann oberhalb 200° C sich ein weißes Sublimat zu bilden unter gleichzeitiger Dunkelfärbung der Substanz. Bei 307° C hatte die Substanz tiefschwarze Farbe angenommen. Auch erfolgte bei dieser Temperatur noch stundenlang weitere Bildung von farblosem Sublimat.

In der Abbildung 11, Nr. 1,2,3 sind die Ergebnisse der drei isothermen Abbauten des Produktes $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ enthalten. Abbildung 11, Nr. 1 zeigt, daß bei einer Arbeitstemperatur von -40,0° C eine Stufe bei x = 10 und eine Stufe bei x = 7 erhal-

ten wurde. Der Abbau wurde bei +21,8° C fortgesetzt und führte zur Auffindung einer Stufe bei x = 6. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, daß bei dem Produkt der Zusammensetzung $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ ähnliche Abbaustufen wie beim Produkt $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ auftreten könnten. Der Abbau von Substanz 2 (Abb. 11, Nr. 2) bestätigte diese Vermutung. Es wurden bei -40,5° C die Stufen bei x = 12,10, 7, bei +100° C die Stufe bei x = 6, bei +188° C die Stufen bei x = 5 und x = 3 erhalten. Bei dem Versuch, die Arbeitstemperatur auf +320° C zu erhöhen, trat Zersetzung unter Sublimatbildung ein. Hierbei wurde ähnlich wie beim Chlorid eine kleine Gasmenge abgespalten und abgesaugt. Der Abbau von Substanz 3 (Abb. 11, Nr. 3) wurde durchgeführt, um festzustellen, ob die Ergebnisse des zweiten Abbaus reproduzierbar sind. Wie die Abbildung 11, Nr. 3 zeigt, ist dies der Fall.

In der Abbildung 12 sind die Ergebnisse der isobaren Abbauten der Produkte $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ dargestellt. Man ersieht aus der Abbildung, daß einige der beim isothermen Abbau aufgefundenen Stufen beim isobaren Abbau nicht so deutlich in Erscheinung treten. Die beiden Kurven (1 und 2) für das Chlorid liegen in der Darstellung dicht nebeneinander. Sie liegen überall unterhalb der Kurve für das Bromid (3). Daraus geht hervor, daß das Produkt $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ temperaturbeständiger ist als das Produkt $VCl_3 \cdot x\ NH_3$, denn es ist zu seiner Zersetzung bis zu einem Wert x, den man als Vergleichswert beliebig auswählen kann, im untersuchten Bereich (-78° C bis +380° C) immer eine höhere Zersetzungstemperatur erforderlich als zur Zersetzung eines Produktes $VCl_3 \cdot x\ NH_3$, für das x denselben Wert hat. Aus der Abbildung 12 ist außerdem ersichtlich, daß es auch bei Temperaturen zwischen 300° C und 380° C nicht möglich ist, die Zersetzung bis zum Wert x = 0 fortzusetzen.

c) Tensionsmessungen:

Die Ergebnisse des isothermen und des isobaren Abbaus der Präparate der Bruttozusammensetzung $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ legten die Vermutung nahe, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenide des Vanadins(III) eine Ammonolyse eintritt. Um dies zu prüfen, wurden von allen Stufen des $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ und $VBr_3 \cdot x\ NH_3$, die bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur auftraten, Bestimmungen der Temperaturabhängigkeit der Tensionen durchgeführt. Sie hatten das Ziel,

gegebenenfalls auftretende Ammoniumhalogenidammoniakate auf diesem Wege zu identifizieren. Wenn Ammoniumchlorid oder Ammoniakate desselben gebildet wurden, konnten sie nur durch Ammonolyse entstanden sein.

Die dabei erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb. 13-16 in Form von Kurven dargestellt, und zwar

1.) als $p = f(T)$ und

2.) als $\log p = f(1/T)$.

Sie wurden außerdem dazu benutzt, die Teilbildungsenthalpien der Verbindungen zu berechnen. Diese Berechnungen wurden nach der G a u ß schen Fehlerquadratmethode durchgeführt, d. h. es wurden nach dieser Methode zunächst die Koeffizienten A und B der Gleichung $\log p = A + B/T$ ermittelt, und aus diesen Koeffizienten dann die Teilbildungsenthalpien berechnet.

Berechnung der Koeffizienten A und B:

Hat eine Substanz bei T^o K den Dampfdruck p, so gilt die Gleichung:

$$\log p - A - B/T = 0.$$

Wenn der Dampfdruck gemessen wird, so ist der Meßwert p für jede Einzelmessung mit dem Fehler $\pm\Delta p$ behaftet. Es ist jetzt $\log p - A - B/T = \pm\Delta \log p$.

A und B müssen so gewählt werden, daß die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird.

$$\Sigma(\log p - A - B/T)^2 = \text{Min.}$$

Für welche Werte von A und B die Summe der Fehlerquadrate ein Minimum wird, ergibt sich, wenn man die Gleichung

$$\Sigma(\Delta \log p)^2 = \Sigma(\log p - A - B/T)^2$$

partiell nach A und B differenziert und die beiden Differentialquotienten = 0 setzt.

$$\frac{\partial \Sigma (\log p - A - B/T)^2}{\partial A} = 2\,(\Sigma \log p - \Sigma A - B\Sigma 1/T)(-1)$$

$$-2\,(\Sigma \log p - \Sigma A - B\Sigma 1/T) = 0$$

$$\text{I)}\quad \Sigma \log p - \Sigma A - B\Sigma 1/T = 0$$

$$\frac{\delta \Sigma(\log p - A - B/T)^2}{\delta B} = 2\Sigma(\log p - A - B/T)(-1/T)$$

$$- 2(\Sigma 1/T \log p - A\Sigma 1/T - B\Sigma 1/T^2) = 0$$

$$\text{II)}\quad \Sigma 1/T \log p - A\Sigma 1/T - B\Sigma 1/T^2 = 0$$

Mit I und II liegen zwei Gleichungen ersten Grades mit 2 Unbekannten (A und B) vor. Unter Anwendung von Determinanten lassen sich die Lösungen für A und B aus diesen Gleichungen sofort hinschreiben:

$\Sigma A = nA$, wenn n die Anzahl der Versuche ist,

$1/T^2 = (1/T)^2$

$$\begin{array}{llll} \text{II} & A\Sigma 1/T & + B\Sigma 1/T^2 & = \Sigma 1/T \log p \\ \text{I} & A\,n & + B\Sigma 1/T & = \Sigma \log p \end{array}$$

$$D_N = \begin{vmatrix} \Sigma 1/T & \Sigma 1/T^2 \\ n & \Sigma 1/T \end{vmatrix} = (\Sigma 1/T)^2 - n\Sigma(1/T)^2$$

$$D_A = \begin{vmatrix} \Sigma 1/T \log p & \Sigma(1/T)^2 \\ \Sigma \log p & \Sigma 1/T \end{vmatrix} = \Sigma 1/T \Sigma 1/T \log p - \Sigma(1/T)^2 \Sigma \log p$$

$$D_B = \begin{vmatrix} \Sigma 1/T & \Sigma 1/T \log p \\ n & \Sigma \log p \end{vmatrix} = \Sigma 1/T \Sigma \log p - n\Sigma 1/T \log p$$

$$A = \frac{D_A}{D_N} = \frac{\Sigma 1/T \Sigma 1/T \log p - \Sigma(1/T)^2 \Sigma \log p}{(\Sigma 1/T)^2 - n\Sigma(1/T)^2}$$

$$B = \frac{D_B}{D_N} \quad \frac{\Sigma 1/T \Sigma \log p - n\Sigma 1/T \log p}{(\Sigma 1/T)^2 - n\Sigma(1/T)^2}$$

Berechnung der Teilbildungsenthalpien:

Wenn die Koeffizienten A und B der Gleichung $\log p = A - B/T$ für eine Verbindung berechnet worden sind, lassen sich die Koordinaten zweier Punkte dieser Geraden

$$P_1\ (\log p_1 / 1/T_1)$$

$$P_2\ (\log p_2 / 1/T_2)$$

zur Berechnung von Q benutzen, wenn die bekannte Gleichung

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}$$

folgendermaßen umgeformt wird:

$$Q = - RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

$$Q = \frac{-R \, d \ln p}{\frac{dT}{T^2}} \qquad \frac{dT}{T^2} = - d \frac{1}{T}$$

$$Q = \frac{+R \, d \ln p}{d \frac{1}{T}}$$

$$Q = + R \frac{\Delta \ln p}{\Delta \frac{1}{T}} \qquad R = 1{,}985 \text{ cal/Mol Grad}$$

$$Q = + 2{,}3 \cdot 1{,}985 \frac{\log p_2 - \log p_1}{1/T_1 - 1/T_2} \text{ cal Mol}$$

In den nachfolgenden Tabellen 25 bis 28 sind die Ergebnisse der Tensionsmessungen und die calorischen Berechnungen für die Präparate der Bruttozusammensetzung $VCl_3 \cdot xNH_3$ mit x = 12 und 10 sowie $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ mit x = 12 und 10 zusammengestellt.

Die Kurvenbilder log p = f(1/T) und p = f(T) dazu befinden sich in Abb. 13 bis 16.

Tabelle 25

$VCl_3 \cdot 12\ NH_3$ (Bruttozusammensetzung)

t^oC	T^oK	$1/T\ 10^{+2}$	$(1/T)^2\ 10^{+4}$	p	log p	1/T log p
-78	195	0,51282	0,2629843524	15,5	1,19033	0,006104250306
-10,5	262,5	0,38095	0,1451229025	708	2,85003	0,010857189285
-62	211	0,47393	0,2246096449	49	1,69020	0,008010364860
-61	212	0,47170	0,2225008900	52,5	1,72016	0,008113994720
-52	221	0,45249	0,2047472001	90	1,95424	0,008842740576
-42	231	0,43290	0,1874024100	157	2,19590	0,009506051100
-23,5	249,5	0,40080	0,1606406400	348	2,54158	0,010186652640
-17	256	0,39063	0,1525917969	526	2,72099	0,010629002237
-40	233	0,42918	0,1841954724	175	2,24304	0,009626679072
-49	224	0,44643	0,1992997449	110	2,04139	0,009113377377
-32	241	0,41494	0,1721752036	264,5	2,42243	0,010051631042
-44	229	0,43668	0,1906894224	141,5	2,15076	0,009391938768
		5,24345	2,3069596811		25,72105	0,110433872983

$$A = \frac{0,0524345 \cdot 0,110433872983 - 0,00023069596811 \cdot 25,72105}{(0,0524345)^2 - 12 \cdot 0,00023069596811}$$

$$= \frac{0,005790544861384 - 0,0059337425277264}{0,00274937679025 - 0,002768351616}$$

$$= \frac{-0,00014319766}{-0,00001897482} = +7,546720$$

$$B = \frac{0,0524345 \cdot 25,72105 - 12 \cdot 0,110433872983}{-0,00001897482}$$

$$= \frac{1,348670396225 - 1,325206464}{-0,00001897482}$$

$$= \frac{0,023463930}{-0,00001897482} = -1236,5824$$

$\log p = 7,54672 - 1236,5824 \cdot 1/T$

$\log p_1 = 7,54672 - 1236,5824 \cdot 5,1282\ 10^{-3}$

$\log p_1 = 1,205278$

$\log p_2 = 7,54672 - 1236,5824 \cdot 3,8095\ 10^{-3}$

$\log p_2 = 2,835959$

$$Q = 2,3 \cdot 1,985 \cdot 10^3\ \frac{2,835959 - 1,205278}{5,1282 - 3,8095}\ \text{cal/Mol}$$

$$Q = \frac{2,3 \cdot 1,985 \cdot 1,630681}{1,3187}\ \text{kcal/Mol}$$

$$\underline{Q = 5,65\ \text{kcal/Mol}}$$

Tabelle 26

$VCl_3 \cdot 10\ NH_3$ (Bruttozusammensetzung)

t^oC	T^oK	$1/T\ 10^2$	$(1/T)^2 10^4$	p	log p	1/T log p
-78	195	0,51282	0,2629843524	1,5	0,17609	0,000903024738
-17,5	255,5	0,39139	0,1531861321	318	2,50243	0,009794260777
-51	222	0,45045	0,2029052025	25	1,39794	0,006297020730
-44	229	0,43668	0,1906894224	46	1,66276	0,007260940368
-43	230	0,43478	0,1890336484	48	1,68124	0,007309695272
-34	239	0,41841	0,1750669281	97	1,98677	0,008312844357
-32	241	0,41494	0,1721752036	116	2,06446	0,008566270324
-25	248	0,40323	0,1625944329	195	2,29003	0,009234087969
-10	263	0,38023	0,1445748529	443	2,64640	0,010062406720
-58	215	0,46512	0,2163366144	12,5	1,09691	0,005101947792
-55	218	0,45872	0,2104240384	16,5	1,21748	0,005584824256
-42	231	0,43290	0,1874024100	52,5	1,72016	0,007446572640
-41	232	0,43103	0,1857868609	57,5	1,75967	0,007584705601
-30	243	0,41152	0,1693487104	135	2,13033	0,008766734016
-14	259	0,38610	0,1490732100	419	2,62221	0,010124352810
- 6	267	0,37453	0,1402727209	693	2,84073	0,010639386069
		6,80285	2,9118547403		29,79561	0,122989074439

$$A = \frac{0,0680285 \cdot 0,122989074439 - 0,00029118547403 \cdot 29,79561}{0,0680285 \cdot 0,0680285 - 16 \cdot 0,00029118547403}$$

$$A = \frac{-0,00030930660}{-0,00003109078} = 9,948499$$

$$B = \frac{0,0680285 \cdot 29,79561 - 16 \cdot 0,122989074439}{-0,00003109078}$$

$$B = \frac{0,05912547}{-0,00003109078} = -1901,7042$$

$\log p = 9,9485 - 1901,7042 \cdot 1/T$

$\log p_1 = 9,9485 - 1901,7042 \cdot 5,1282\ 10^{-3}$

$\log p_1 = 0,19618$

$\log p_2 = 9,9485 - 1901,7042 \cdot 3,9139\ 10^{-3}$

$\log p_2 = 2,50542$

$$Q = 2,3 \cdot 1,985 \cdot 10^3\ \frac{2,50542 - 0,19618}{5,1282 - 3,9139}\ \text{cal/Mol}$$

$$Q = \frac{10,542835}{1,2143}\ \text{kcal/Mol}$$

$$\underline{Q = 8,68\ \text{kcal/Mol}}$$

Tabelle 27

$VBr_3 \cdot 12\ NH_3$ (Bruttozusammensetzung)

t°C	T°K	1/T 10^2	$(1/T)^2 10^4$	p	log p	1/T log p
-40	233	0,42918	0,1841954724	258	2,41162	0,01035019071
-33	240	0,41667	0,1736138889	398,5	2,60043	0,01083521168
-78	195	0,51282	0,2629843524	17	1,23045	0,00630993690
-65	208	0,48077	0,2311397929	56	1,74819	0,00840477306
-55	218	0,45872	0,2104240384	106	2,02531	0,00929050203
-45,5	227,5	0,43956	0,1932129936	192	2,28330	0,01003647348
-45	227	0,44053	0,1940666809	198	2,29667	0,01011752035
-78	195	0,51282	0,2629843524	17,5	1,24304	0,00637455772
		3,69107	1,7126215719		15,83901	0,07171922274

$$A = \frac{0{,}0369107 \cdot 0{,}071719222741 - 0{,}00017126215719 \quad 15{,}83901}{(0{,}0369107)^2 - 8 \quad 0{,}00017126215719}$$

$$A = \frac{0{,}00264720671331289 - 0{,}00271262301734457}{0{,}00136239977449 - 0{,}001370097246}$$

$$A = \frac{-0{,}0000654163}{-0{,}00000769748} = 8{,}498404$$

$$B = \frac{0{,}0369107 \cdot 15{,}83901 - 8 \cdot 0{,}071719222741}{-0{,}00000769748}$$

$$B = \frac{0{,}5846289464 - 0{,}5737537816}{-0{,}00000769748}$$

$$B = \frac{0{,}010875165}{-0{,}00000769748} = -1412{,}820$$

$\log p = 8{,}498404 - 1412{,}82\ 1/T$

$\log p_1 = 8{,}498404 - 1412{,}82 \cdot 5{,}1282\ 10^{-3}$

$\log p_1 = 1{,}253181$

$\log p_2 = 8{,}498404 - 1412{,}82 \cdot 4{,}1667\ 10^{-3}$

$\log p_2 = 2{,}611607$

$$Q = 2{,}3 \cdot 1{,}985 \cdot 10^3 \frac{2{,}611607 - 1{,}253181}{5{,}1282 - 4{,}1667} \text{ cal/Mol}$$

$$Q = \frac{2{,}3 \cdot 1{,}985 \cdot 1{,}358426}{0{,}9615} \text{ kcal/Mol}$$

$$\underline{Q = 6{,}45 \text{ kcal/Mol}}$$

Tabelle 28

$VBr_3 \cdot 10\ NH_3$ (Bruttozusammensetzung)

t^oC	T^oK	$1/T \cdot 10^2$	$(1/T)^2 \cdot 10^4$	p	log p	$1/T \cdot \log p$
-39	234	0,42735	0,1826280225	35	1,54407	0,006598583145
-34	239	0,41841	0,1750669281	54,5	1,73640	0,007265271240
-31	242	0,41322	0,1707507684	65,5	1,81624	0,007505066928
-26,5	246,5	0,40568	0,1645762624	96,5	1,98453	0,008050841304
-23	250	0,40000	0,1600000000	118,5	2,07372	0,008294880000
-22,5	250,5	0,39920	0,1593606400	123	2,08991	0,008342920720
-20	253	0,39526	0,1562304676	148	2,17026	0,008578169676
-17	256	0,39062	0,1525839844	187,5	2,27300	0,008878792600
-78	195	0,51282	0,2629843524	0,5	-0,30103	-0,001543742046
-50	223	0,44843	0,2010894649	13,5	1,13033	0,005068738819
-40	233	0,42918	0,1841954724	32	1,50515	0,006459802770
-36	237	0,42194	0,1780333636	46	1,66276	0,007015849544
-14	259	0,38610	0,1490732100	236	2,37291	0,009161805510
-10	263	0,38023	0,1445748529	308	2,48855	0,009462213665
- 9,5	263,5	0,37951	0,1440278401	308	2,48855	0,009444296105
-40	233	0,42918	0,1841954724	33	1,51851	0,006517141218
-34	239	0,41841	0,1750669281	53	1,72428	0,007214559948
-29	244	0,40984	0,1679688256	77,5	1,88930	0,007743107120
-22,5	250,5	0,39920	0,1593606400	124	2,09342	0,008356214080
-17	256	0,39063	0,1525917969	184,5	2,26600	0,008851675800
		8,25521	3,4243592927		36,52686	0,147266188146

$$A = \frac{0{,}0825521 \cdot 0{,}147266188146 - 0{,}00034243592927 \cdot 36{,}52686}{0{,}0825521 \cdot 0{,}0825521 - 20 \cdot 0{,}00034243592927}$$

$$A = \frac{-0{,}0003509762}{-0{,}00003386937} = 10{,}362643$$

$$B = \frac{0{,}0825521 \cdot 36{,}52686 - 20 \cdot 0{,}147266188146}{0{,}00003386937}$$

$$B = \frac{0{,}07004523}{-0{,}00003386937} = -2068{,}0995$$

$$\log p = 10{,}362643 - 2068{,}0995 \cdot 1/T$$

$$\log p_1 = 10{,}362643 - 2068{,}0995 \cdot 4{,}292 \cdot 10^{-3}$$

$$\log p_1 = 1{,}486360$$

$$\log p_2 = 10{,}362643 - 2068{,}0995 \cdot 3{,}906 \cdot 10^{-3}$$

$$\log p_2 = 2{,}284646$$

$$Q = 2{,}3 \cdot 1{,}985 \cdot 10^3 \cdot \frac{2{,}284646 - 1{,}486360}{4{,}292 - 3{,}906} \text{ cal/Mol}$$

$$\underline{Q = 9{,}44 \text{ kcal/Mol}}$$

In der neueren Literatur findet man Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Tension der Ammoniakate des Ammoniumchlorids und des Ammoniumbromids.

Für die Reaktion $NH_4Cl \cdot 3\ NH_3 = NH_4Cl + 3\ NH_3$ wurden von G. W. A. F o w l e s (45) folgende Werte gefunden:

t^oC	-23,2	-30,7	-36,7	-44,7	-63,9
p_{mm}	229,0	129,7	84,8	43,8	7,9

Aus diesen berechnete er die Gleichung

$$\log p = - 1909,5/T + 10,0012$$

und eine Teilbildungsenthalpie von

$$Q = 8,68 \text{ kcal/Mol.}$$

Für die Darstellung dieser Literaturwerte in der Form $\log p = f(1/T)$ erhält man die Zahlen:

log p	2,3598	2,1129	1,9284	1,6415	0,8976
$1/T \cdot 10^2$	0,4000	0,4125	0,4230	0,4377	0,4779

Vom Ammoniumbromid sind zwei Ammoniakate bekannt. Sie haben die Zusammensetzung $NH_4Br \cdot 3\ NH_3$ und $NH_4Br \cdot 1,5\ NH_3$.

Für die Reaktion $NH_4Br \cdot 3\ NH_3 = NH_4Br \cdot 1,5\ NH_3 + 1,5\ NH_3$ findet man in der Literatur die Gleichung (50)

$$\log p = - 2001,7/T + 10,0844.$$

Aus dieser ist von den Autoren die Teilbildungsenthalpie $Q = 9,16$ kcal/Mol berechnet worden.

t^oC	-64,5	0,0	-10,0
p_{mm}	3,1	569,4	298,1
log p	0,4924	2,7554	2,4744
$1/T \cdot 10^2$	0,4792	0,3661	0,3800

Für die Reaktion $NH_4Br \cdot 1,5\ NH_3 = NH_4Br + 1,5\ NH_3$ fanden G. W. A. F o w l e s und Mitarbeiter (50) die Gleichung

$$\log p = -1866,4/T + 9,3852,$$

aus der sie die Teilbildungsenthalpie

$$Q = 8,54 \text{ kcal/Mol}$$

berechneten.

t^oC	-64,5	0,0
p_{mm}	2,76	356,6
log p	0,4412	2,5522
$1/T \cdot 10^2$	0,4792	0,3661

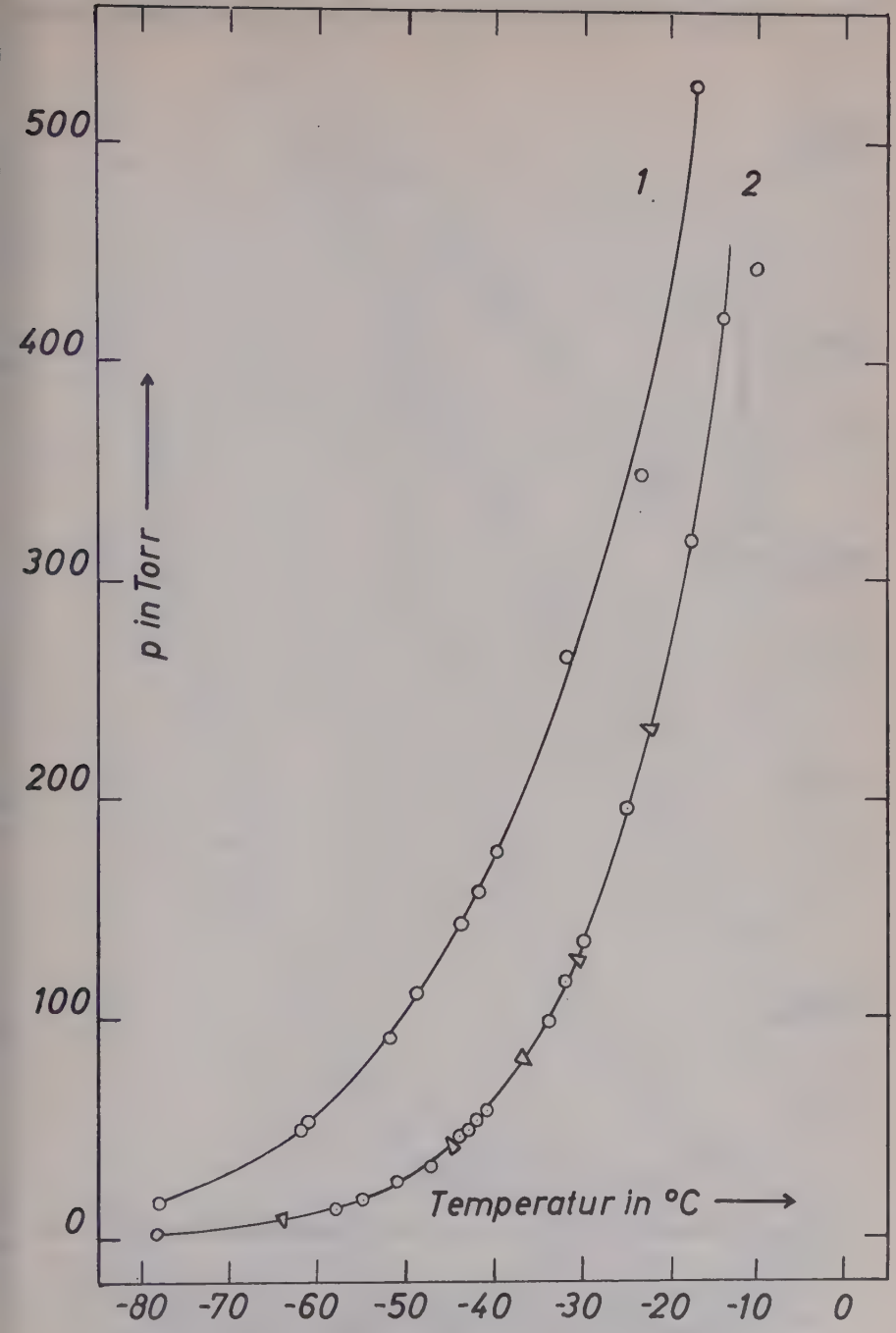


Abb 13 $VCl_3 12 NH_3$ (1) und $VCl_3 10 NH_3$ (2)
Δ = Literaturwerte für $NH_4Cl \cdot 3NH_3 \rightarrow NH_4Cl + 3NH_3$

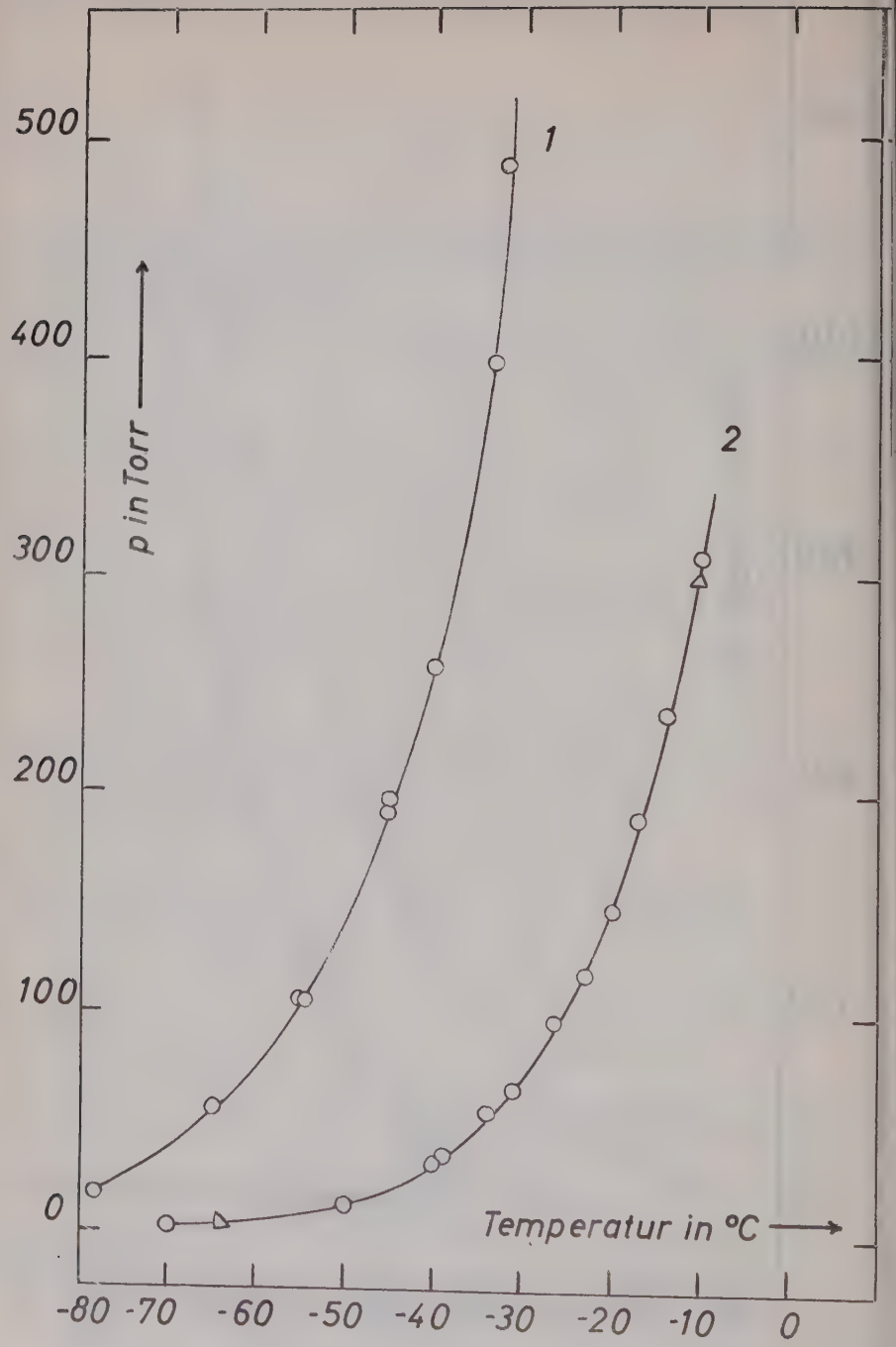


Abb 14 $VBr_3 \cdot 12\,NH_3$ (1) und $VBr_3 \cdot 10\,NH_3$ (2)
Δ = Literaturwerte für $NH_4Br \cdot 3\,NH_3$

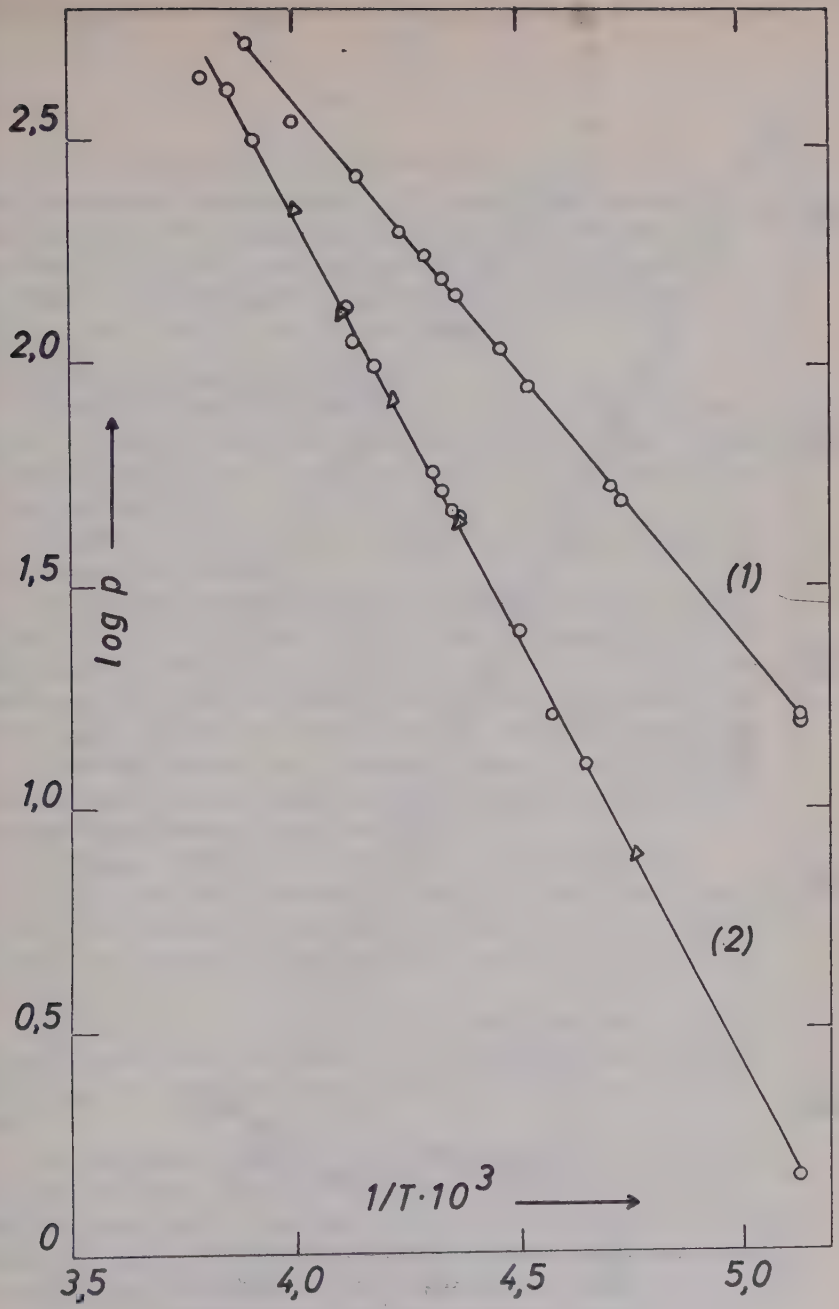


Abb.15 $VCl_3 \cdot 12NH_3$ (1) und $VCl_3 \cdot 10NH_3$ (2)
△ = Literaturwerte für $NH_4Cl \cdot 3NH_3$

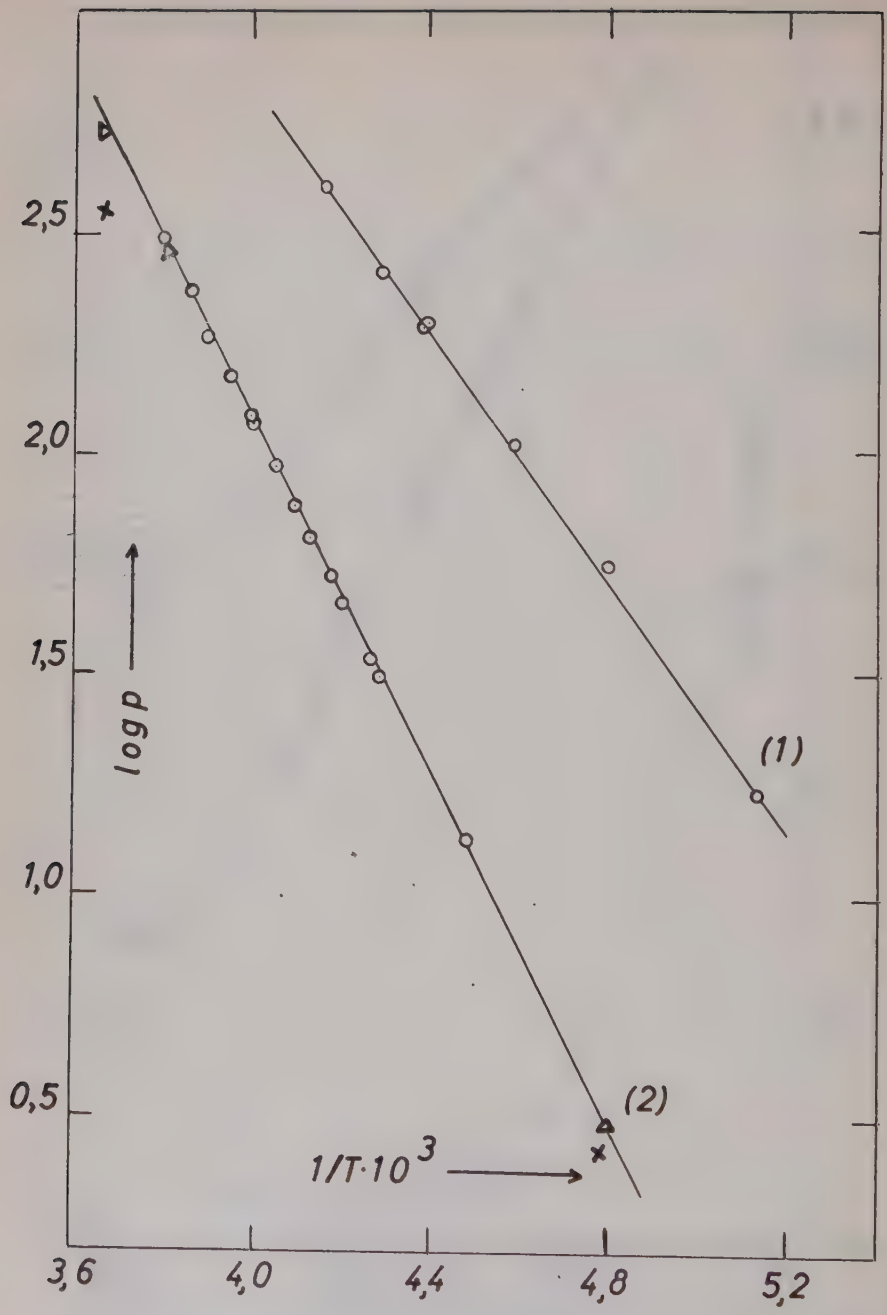


Abb. 16 $VBr_3 \cdot 12NH_3$ (1) und $VBr_3 \cdot 10NH_3$ (2)
Δ = Literaturwerte für $NH_4Br \cdot 3NH_3$
× = Literaturwerte für $NH_4Br \cdot 1{,}5NH_3$

In den Abbildungen 13 bis 16 sind zum Vergleich die soeben angegebenen Literaturwerte mit eingetragen worden. Man sieht aus den Abbildungen, daß die Literaturwerte für die Reaktion $NH_4Hal \cdot 3\ NH_3 = NH_4Hal(3-x)NH_3 + x\ NH_3$ in guter Übereinstimmung mit den eigenen Meßwerten für die Reaktion $VHal_3 \cdot 10\ NH_3 = VHal_3 \cdot 7\ NH_3 + 3\ NH_3$ sind.

d) Analyse der Abbau-Endprodukte

Weitere Schlüsse auf den Ablauf der Ammonolyse lassen sich aus der Zusammensetzung der Abbau-Endprodukte ziehen. Die Abbau-Endprodukte wurden sowohl analytisch als auch röntgenometrisch untersucht.

Zunächst werden hier die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen angeführt.

Die Vanadin- und Halogenidbestimmungen geschahen nach den auf S. 53 bis 58 dieser Arbeit beschriebenen Methoden. Die Bestimmung des Ammoniaks wurde nach J a n d e r-J a h r, Maßanalyse II (1935) 20, durch Destillation durchgeführt. Hierbei war, je nach den Eigenschaften der zu untersuchenden Abbau-Endprodukte, ein einfaches Lösen in verdünnter Schwefelsäure oder ein mehrstündiges Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure erforderlich.

Die Abbau-Endprodukte ließen sich unterteilen in

1.) solche, die aus einem einheitlich hellbraun erscheinenden Stoff bestanden. Bei ihrer Bildung trat kein Sublimat auf. Sie hatten meist einen Ammoniak-Gehalt, der größer als $x = 3$ war,

2.) solche, die aus einem weißen Sublimat und einem tiefschwarzen Rückstand bestanden. Ihr Gesamtgehalt an Ammoniak (wobei das Sublimat mit einzubeziehen war) lag immer unter $x = 3$.

Die Abbau-Endprodukte der ersten Art wurden, da sie homogen waren, immer in zwei Einwaagen untersucht, wobei die erste in Säure gelöst und zur Vanadin- und Ammoniak-Bestimmung verwendet, die zweite in Natronlauge gegeben wurde und zur Halogenid-Bestimmung diente. Die Abbau-Endprodukte der zweiten Art waren inhomogen. Sie hatten aber den Vorteil, daß sie weniger empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit waren als die der ersten Art. Von einem inhomogenen Produkt kann man brauch-

bare Analysenergebnisse erhalten, wenn das Gemisch als Ganzes untersucht werden kann oder wenn eine quantitative Trennung der Komponenten möglich ist. Bei den vorliegenden Abbau-Endprodukten wurde verschieden verfahren:

Wenn das Sublimat über die Wände des ganzen Reaktionsgefäßes verteilt war, wurde das Reaktionsgefäß nach Abnehmen von der Apparatur und Entfernen des Schliffettes sorgfältig verschlossen und die Gesamtmenge des Abbau-Endproduktes als Differenz zum Leergewicht des Reaktionsgefäßes ermittelt. Dann wurde der gesamte Inhalt des Reaktionsgefäßes gelöst. Da das Lösen bei den Abbau-Endprodukten der zweiten Art nur mit warmer konzentrierter Schwefelsäure möglich war, mußte in diesen Fällen auf die Halogenid-Bestimmung verzichtet werden. Die auf 250 ml aufgefüllte schwefelsaure Lösung des Abbau-Endproduktes ergab aber genaue Vanadin- und Ammoniak-Werte. Der Halogengehalt ließ sich daher rechnerisch als Differenz gegen 100 % ermitteln.

In solchen Fällen, in denen sich das Sublimat im Reaktionsgefäß als fester Ring einige cm über dem schwarzen Rückstand befand, konnte dieser Ring mit einem Spatel mechanisch von der Wandung des Gefäßes abgelöst werden, wobei es in großen Stücken abblätterte. Sublimat und Rückstand wurden innig verrieben und das Gemisch wie ein Abbau-Endprodukt der ersten Art behandelt. In zwei Fällen gelang es, aus der durch Wägung ermittelten Gesamtmenge des heterogenen Abbau-Endproduktes eine gewogene Menge des sublimatfreien Rückstandes zu entnehmen. Der sublimatfreie Rückstand und der im Reaktionsgefäß verbliebene Rest des Abbau-Endproduktes wurden in diesem Falle getrennt analysiert. So ergab sich sowohl die Bruttozusammensetzung des gesamten Abbau-Endproduktes einschließlich Sublimat als auch die Zusammensetzung des sublimatfreien Rückstandes.

Die Analysenwerte sind in den folgenden Tabellen 29 bis 31 angeführt.

Tabelle 29

Abbau-Endprodukte ohne Sublimatbildung

Stoff	Abbau-Nr.	End-temp. °C	volum. abgebaut bis x =	Analysenergebnisse %V	%Hal	$\%NH_3$	V:Hal:NH_3
$VCl_3 \cdot xNH_3$							
isotherm	1	+ 23,6	6,169	19,5	40,7	39,7	1:2,999:6,090
isotherm	2	+96,0	4,292	22,2	46,2	31,5	1:2,990:4,245
isotherm	3	+188,0	2,480	25,4	52,8	21,3	1:2,987:2,509
isotherm	4	+ 94,9	3,711	22,6	47,6	29,7	1:3,027:3,931
$VBr_3 \cdot xNH_3$							
isotherm	3	+ 64,5	6,460	13,1	(61,4)	25,5	1:2,988:5,82(R)

(R) bedeutet, daß dieser Stoff vor der Analyse einer Röntgenaufnahme unterzogen wurde.

Der in Klammern gesetzte Wert wurde nicht direkt ermittelt, sondern als Differenz gegen 100 % berechnet.

Tabelle 30

Abbau-Endprodukte mit Sublimatbildung

Stoff	Abbau-Nr.	End-temp. °C	volum. abgebaut bis x =	Analysenergebnisse %V	%Hal	$\%NH_3$	V:Hal:NH_3
$VCl_3 \cdot xNH_3$							
isotherm	5	+304	2,839	25,6	52,1	21,0	1:2,924:2,454
isobar	1	+380	2,442	26,2	52,9	19,5	1:2,901:2,226
isobar	2	+350	2,220	26,6	49,2?	17,8?	1:2,658:2,002
$VBr_3 \cdot xNH_3$							
isotherm	2	+320	2,284	15,4	(72,5)	12,1	1:3,001:2,350
isobar	1	+380	2,491	15,3	(72,0	12,7	1:3,000:2,483

Es wurden die Abbau-Endprodukte einschließlich Sublimat analysiert.

Die eingeklammerten Werte wurden nicht direkt ermittelt, sondern als Differenz gegen 100 % berechnet.

Analysenergebnisse mit dem Zeichen ? sind ungenau (zu niedrig).

Tabelle 31
Abbau-Endprodukte mit Sublimatbildung

Stoff	Abbau Nr.	End-temp. °C	volum. abgebaut bis x =	Analysenergebnisse %V	%Hal	$\%NH_3$	V:Hal:NH_3
$VCl_3 \cdot xNH_3$							
isotherm	5	+304	2,839	35,6	46,0	18,41	1:1,85:1,55
isobar	2	+350	2,220	43,43	38,75	17,5	1:1,28:1,21

Es wurden die Abbau-Endprodukte ohne das Sublimat analysiert.

Die Besprechung dieser Ergebnisse erfolgt im Anschluß an die der röntgenometrischen Untersuchungen.

e) Röntgenometrische Untersuchungen der Abbau-Endprodukte

Zur Ergänzung der analytischen Untersuchung der Abbau-Endprodukte wurden zur Identifizierung der einzelnen Stoffe auch Röntgenaufnahmen durchgeführt.

In der Messung der Intensitäten von Interferenzen ist eine Möglichkeit gegeben, Strukturfaktoren zu erfassen; denn das Quadrat des Strukturfaktors ist der Intensität proportional. Folglich ist es möglich, einen Stoff aus den Winkelwerten und dem Verhältnis der Intensitäten seiner Reflexe zueinander zu identifizieren.

Zur Verfügung stand ein Röntgengoniometer der Firma R. S e i f e r t und Co. mit G e i g e r-Mü l l e r-Zähler und Schreibgerät. Die mit diesem Gerät durchgeführten Intensitätsmessungen sind ionometrischer Art. Der von der Röntgenröhre ankommende Strahl fällt auf das Präparat, die am Kristallgitter des Präparats abgebeugten Röntgenstrahlen gelangen mittels des G e i g e r-Zählers zur Messung und mit Hilfe des Schreibgeräts zur Aufzeichnung, wobei die Ausschläge des Registriergerät-Galvanometers vom Schreibgerät übernommen, verstärkt und auf einen abrollenden Papierstreifen in Form von Zacken in einem mehr oder minder ruhigen Untergrund übertragen werden. Die unter den Zacken befindliche Fläche ist ein Maß für die Intensität der Strahlung an dem jeweils gerade durchlaufenen Glanzwinkel. Man erhält relative Intensitäten,

wenn man das Intensitätsmaximum = 100 setzt und die anderen Reflexe entsprechend umrechnet. Die Fläche unter den Zacken ermittelt man durch Ausschneiden und Auswägen der einzelnen Zacken. Natürlich ist hierbei eine gleichmäßige Stärke des Papiers die Voraussetzung. Das Ergebnis der Auswertung einer solchen Röntgenaufnahme ist ein Strichdiagramm, in welches jeder Reflex als senkrechter Strich von einer seiner Intensität entsprechenden Länge über seinem zugehörigen Winkelwert aufgetragen ist.

Die Ausführung der Röntgenaufnahmen wurde erschwert durch die Tatsache,daß die Abbau-Endprodukte sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit waren. Sie konnten daher nicht in der üblichen Weise in dünner Schicht als feines Pulver auf einem gefetteten Objektträger vor dem Goniometer untersucht werden. Es wurde daher mit luftundurchlässigen Plastikfolien (Polyäthylen) gearbeitet, die keine eigenen Reflexe geben.

Zur Aufnahme der Substanzprobe wurde ein kleines Zusatzgerät benutzt, das von G. Z e n k e, Hamburg, in seiner Dissertation erstmalig beschrieben wurde. Es besteht aus zwei Eisenklötzen von je 38 x 28 x 9 mm^3 Größe, die mit der Fläche 38 x 28 mm^2 aufeinandergeschraubt werden können. Der eine Eisenklotz trägt in der Mitte eine kegelstumpf-förmige Bohrung von 18 mm bzw. 16 mm Durchmesser. Man streicht eine hauchdünne Schicht Vakuumfett über die Seite des gebohrten Eisen-Klotzes, auf der die Bohrung 16 mm beträgt und klebt mit Hilfe dieser Fettschicht eine möglichst dünne Plastikfolie von 40 x 30 mm^2 darauf. Dann verschraubt man die beiden Klötze so, daß die Folie zwischen ihnen liegt. In die Öffnung der Bohrung wird unter Argonatmosphäre die luftempfindliche Probe der zu untersuchenden Substanz eingefüllt und mit einem passenden Korkstopfen fein zerdrückt und luftdicht verschlossen. Nach dem Abschrauben des zweiten Eisen-Klotzes ist das von der Folie geschützte Präparat fertig zur Röntgenaufnahme. Danach läßt sich die Substanzprobe, da sie selbst mit dem Fett nicht in Berührung gekommen ist, ohne Verlust wieder aus der Bohrung des Eisen-Klotzes entnehmen und gegebenenfalls analysieren.

Zur Untersuchung kamen folgende Substanzen:

Vergleichssubstanzen:
1.) NH_4Cl (ohne Folie)
2.) NH_4Br (mit Folie)
3.) VN (ohne Folie)

Abbau-Endprodukte:
4.) Sublimat vom $VCl_3 \cdot x\ NH_3$-Abbau (isobar Nr. 2)
5.) Sublimat vom $VBr_3 \cdot x\ NH_3$-Abbau (isotherm Nr. 2)
6.) Abbau-Endprodukt $VBr_3 \cdot x\ NH_3$ (isotherm Nr 2, tiefschwarz, sublimatfrei)
7.) Abbau-Endprodukt $VCl_3 \cdot x\ NH_3$ (isotherm Nr. 1)

Das VN wurde nach der auf S. 146 beschriebenen Methode dargestellt. Die Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

a) Die Sublimate der $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Abbauten sind reine Ammoniumsalze.
b) Die Abbau-Endprodukte ohne Sublimatbildung enthalten Ammoniumsalze.
c) Die Abbau-Endprodukte mit Sublimatbildung geben, wenn sie sublimatfrei untersucht werden, weder Linien der Ammoniumsalze noch Linien des Vanadinnitrids.

Die technischen Daten der Röntgenröhre und die Einstellung von Registrier- und Schreibgerät für die durchgeführten Aufnahmen sind in Tabelle 32 angeführt. Die Auswertung der Röntgenaufnahmen Nr. 1 bis 7 sind in Tabelle 33 und Abb. 17 enthalten.

Tabelle 32

Antikathode der Röhre	Cu
Filter	Ni
Blende	Schlitzblende
Wellenlänge der Cu-Strahlung(K_α)	λ = 1,5405 Å
Röhrenspannung	30 KV oder 40 KV
Heizstrom	15 mA
Zählrohreinstellung	grob 4, fein 180
Drehgeschwindigkeit der Probe	3°/Min. oder 1°/Min.

Fortsetzung von Tabelle 32

Empfindlichkeit d. Registriergeräts	3000 Stöße/sec oder 1000/sec
Trägheit des Registriergeräts	3
Nullpunkt des Registriergeräts	normal, nicht unterdrückt
Nullpunkt des Schreibgeräts	nahe bei 0
Verstärkung des Schreibgeräts	nahe bei 10
Marken auf dem Papierstreifen	alle 4^{o}

Tabelle 33
Auswertung der Röntgenaufnahmen

Aufnahme Nr.	ϑ	mg	relat.Intensität
1	$11^{o}30'$	4,2	19,1
	$16^{o}27'$	22,0	100,0
	$20^{o}15'$	2,0	9,1
	$23^{o}30'$	2,6	10,8
	$26^{o}30'$	2,0	9,1
	$29^{o}16'$	5,4	24,5
	$34^{o}\ 7'$	1,9	8,6
	$36^{o}46'$	1,4	6,4
	$39^{o}\ 8'$	1,5	6,8
2	$11^{o}\ 8'$	15,3	100,0
	$15^{o}45'$	12,8	83,7
	$19^{o}23'$	2,9	19,0
	$22^{o}29'$	5,1	33,3
	$25^{o}15'$	5,6	36,6
	$27^{o}52'$	6,1	39,9
	$32^{o}38'$	2,3	15,0
	$34^{o}53'$	2,7	17,6
	$37^{o}\ 8'$	2,2	14,4
	$39^{o}16'$	1,5	9,8
3	$19^{o}\ 0'$	12,2	65,9
	$22^{o}\ 4'$	18,5	100,0
	$31^{o}57'$	12,7	68,6
	$38^{o}18'$	4,8	25,9
	$40^{o}26'$	3,6	19,5

Fortsetzung von Tabelle 33

Aufnahme Nr.	ϑ	mg	relat.Intensität
4	11° 0'	11,0	57,9
	16°25'	19,0	100,0
	20°15'	3,8	20,0
	22°18'	1,9	10,0
	23°24'	2,7	14,2
	26°30'	3,9	20,5
	29°16'	7,6	40,0
	34°16'	2,8	14,7
	36°48'	2,2	11,6
	39°12'	1,7	8,9
5	11° 0'	3,8	27,1
	15°45'	14,0	100,0
	19°16'	3,3	23,6
	22°25'	6,7	47,9
	25°15'	5,4	38,6
	27°50'	8,0	57,1
	32°38'	3,0	21,4
	34°53'	3,2	22,9
	37° 3'	3,8	27,1
	39° 8'	1,8	12,9
6	7°18'	6,9	61,1
	10°52'	11,0	97,3
	14°30'	11,3	100,0
	22°18'	6,0	53,1
	29°50'	7,4	65,5
7	11° 0'	11,9	100,0
	16°30'	4,2	35,3
	18°19'	2,0	16,8
	20°26'	2,4	20,2
	22°24'	4,7	39,5
	23°36'	1,0	8,4
	26°45'	0,6	5,0
	29°18'	1,1	9,2

Bei den im Eisen-Klotz mit Plastikfolie durchgeführten Aufnahmen Nr. 2, 4, 5, 6 und 7 ist zu berücksichtigen, daß der Reflex bei $22^{o}23'$ dem Eisen zuzuordnen ist.

Der Vergleich von Abbildung 17, Nr. 1 (NH_4Cl ohne Plastikfolie) mit Abbildung 17, Nr. 4 (Sublimat vom $VCl_3 \cdot x\ NH_3$-Abbau mit Plastikfolie) ergibt, daß beim Sublimat alle Winkelwerte des Ammoniumchlorids auftreten. Es tritt beim Sublimat zusätzlich noch ein Reflex bei $22^{o}18'$ auf, der auf das Eisen zurückzuführen ist, da die Sublimatprobe in dem beschriebenen Eisenklotz untersucht worden ist, während bei der Vergleichssubstanz (NH_4Cl) ein Objektträger aus Glas verwendet worden ist.

Abbildung 17, Nr 2 und Abbildung 17, Nr. 5 stimmen ebenfalls in allen Winkelwerten überein. Die Reflexe bei $22^{o}29'$ bzw. $22^{o}25'$ sind wieder dem Eisen zuzuordnen. Es ergibt sich also, daß das Sublimat vom $VBr_3 \cdot x\ NH_3$-Abbau mit der Vergleichssubstanz Ammoniumbromid identisch ist.

Abbildung 17, Nr. 6 und Abbildung 17, Nr. 7 sind die Diagramme für die Abbau-Endprodukte des $VBr_3 \cdot x\ NH_3$-Abbaus und des $VCl_3 \cdot x\ NH_3$-Abbaus. Sie werden mit Abbildung 17, Nr. 3 (Vanadinnitrid) verglichen. Aus den Abbildungen ergibt sich, daß in keinem der beiden Abbau-Endprodukte röntgenometrisch Vanadinnitrid nachgewiesen werden kann. Ein Vergleich von Abbildung 17, Nr. 6 (Abbau-Endprodukt des $VBr_3 \cdot x\ NH_3$-Abbaus, tiefschwarz, sublimatfrei) mit Abbildung 17, Nr. 2 (NH_4Br) ergibt, daß in diesem Abbau-Endprodukt röntgenometrisch kein Ammoniumbromid nachzuweisen ist, ein Vergleich von Abbildung 17, Nr. 7 (Abbau-Endprodukt des $VCl_3 \cdot x\ NH_3$-Abbaus, hellbraun, keine Sublimatbildung) mit Abbildung 17, Nr. 1 (NH_4Cl) zeigt, daß dieses Abbau-Endprodukt ammoniumchloridhaltig ist.

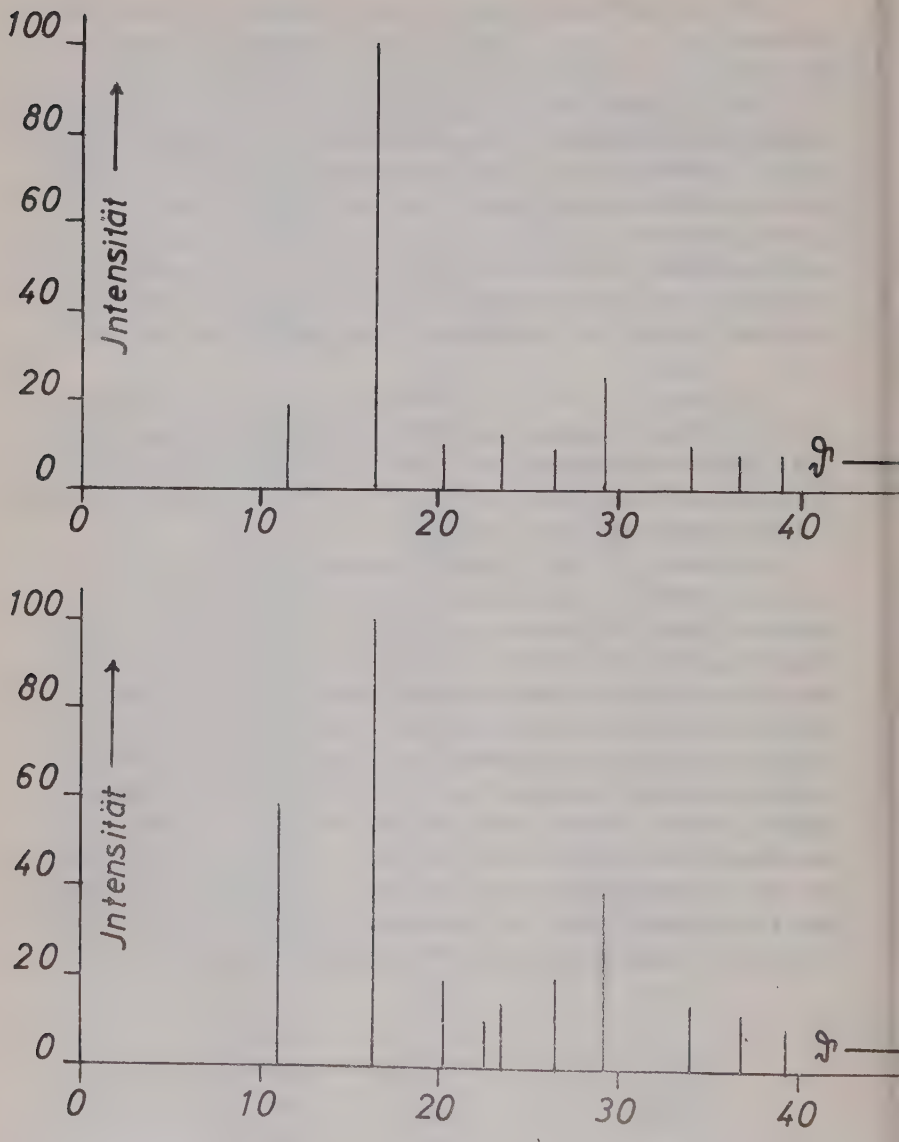


Abb. 17 Nr. 1 (oben) und Abb. 17 Nr. 4 (unten)

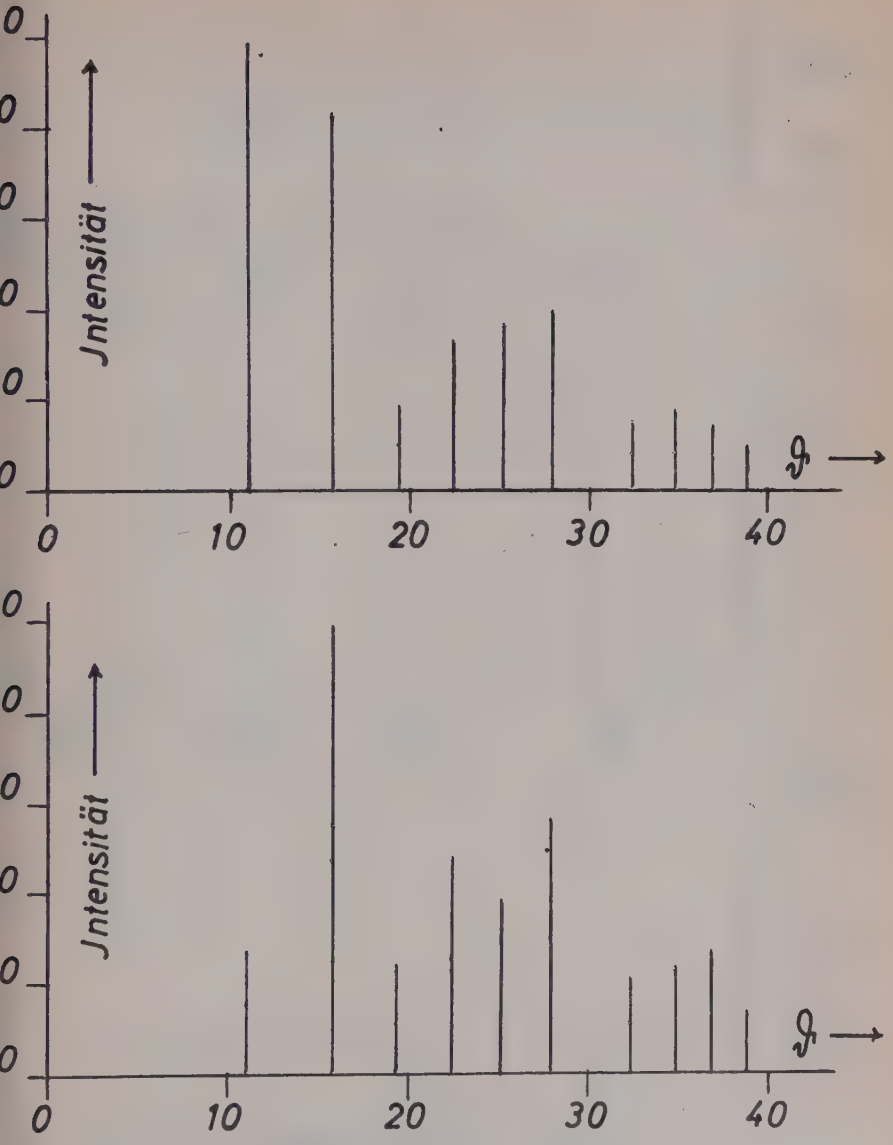


Abb. 17 Nr. 2 (oben) und Abb. 17 Nr. 5 (unten)

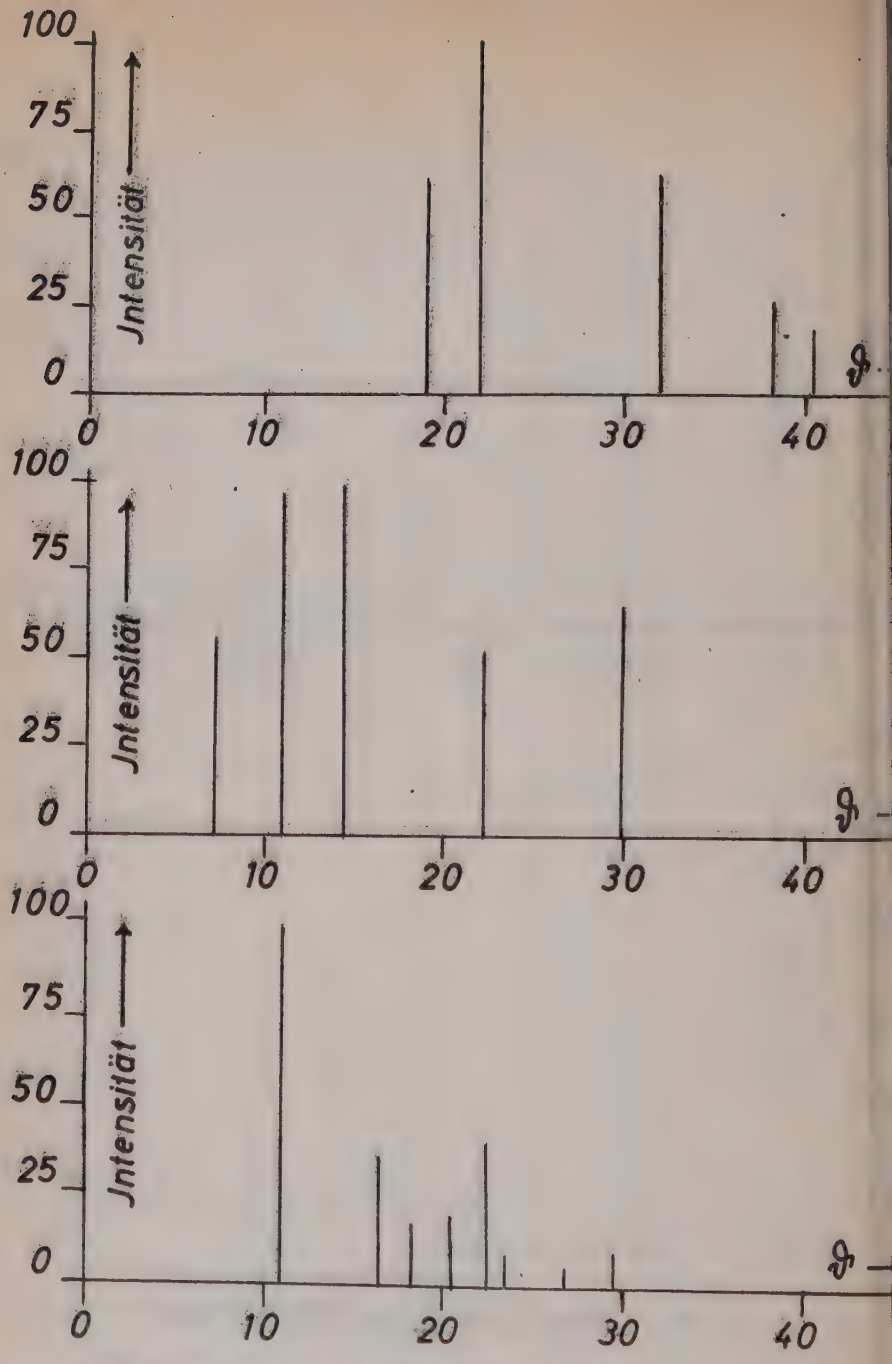


Abb.17 Nr.3(oben) und Abb.17 Nr.6 (Mitte) und Abb.17 Nr.7 (unten)

Schlußfolgerungen aus den im vorangehenden Abschnitt angeführten Versuchsergebnissen

Die im vorangehenden Abschnitt 7 angeführten Untersuchungen führen zu folgenden Ergebnissen.

1.) Aus den in 7a und 7b angeführten Versuchen ergibt sich, daß der Abbau der $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Stufen nicht bis x = 0 durchführbar ist. Die Grenze des Abbaus liegt zwischen x = 3 und x = 2. In diesem Bereich tritt eine Zersetzung der Abbauprodukte ein, die zur Bildung eines tiefschwarzen Rückstandes und eines weißen Sublimats führt. Ein weiter als x = 3 abgebauter Stoff läßt sich nicht wieder aufbauen. Deutlich erkennbare Abbaustufen liegen bei x = 12, 10, 7, 6, 5, 3.

2.) Die Substanz der stöchiometrischen Zusammensetzung $VHal_3 \cdot 10\ NH_3$, die zur Stufe $VHal_3 \cdot 7\ NH_3$ abgebaut wird, liefert eine Tensionskurve, für die innerhalb der Meßfehler die Gleichung log p = A + B/T identisch ist mit der in der Literatur (45 und 50) veröffentlichten Gleichung für die Abbaustufe $NH_4Hal \cdot 3\ NH_3 = NH_4Hal \cdot x\ NH_3 + (3-x)NH_3$. Die Werte für die Teilbildungsenthalpien Q, die aus den eigenen Messungen berechnet wurden, sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur (45 und 50) angegebenen Werten für die Teilbildungsenthalpien der Ammoniumhalogen-triammoniakate.

$NH_4Cl \cdot 3\ NH_3 = NH_4Cl + 3\ NH_3$

Literaturwerte: (45) log p = 10,0012 - 1909,5/T
Q = 8,74 cal/Mol
Für T = 233,15° K ist p = 646 Torr

eigene Werte: (s.S.100) log p = 9,9485 - 1901,7/T
Q = 8,68 cal/Mol
Für T = 233,15° K ist p = 61,9 Torr

$NH_4Br \cdot 3\ NH_3 = NH_4Br \cdot 1{,}5\ NH_3 + 1{,}5\ NH_3$

Literaturwerte: (50) log p = 10,0844 - 2001,7/T
Q = 9,16 cal/Mol
Für T = 233,15° K ist p = 31,6 Torr

Der Abbau der Verbindung $NH_4Br \cdot 3\ NH_3$ erfolgt in 2 Stufen. Für die zweite Stufe gilt die Gleichung:

$$NH_4Br \cdot 1{,}5\ NH_3 = NH_4Br + 1{,}5\ NH_3$$

Literaturwerte: (50) $\log p = -1866{,}4/T + 9{,}3852$
$Q^{\cdot} = 8{,}54$ kcal/Mol
Für $T = 233{,}15^{\circ}$ K ist $p = 24{,}0$ Torr

eigene Werte: (s.S.102) $\log p = 10{,}3626 - 2068{,}1/T$
$Q = 9{,}44$ kcal/Mol
Für $T = 233{,}15^{\circ}$ K ist $p = 31{,}1$ Torr

Hieraus folgt, daß es sich bei dem Abbau der Substanzen der stöchiometrischen Zusammensetzung $VHal_3 \cdot 10\ NH_3$ um den Abbau der Verbindungen $NH_4Cl \cdot 3\ NH_3$ und $NH_4Br \cdot 3\ NH_3$ handelte. Somit haben diese Substanzen Ammoniumhalogenid enthalten, und dieses kann nur durch Ammonolyse der Vanadinhalogenide entstanden sein.

3.) Die Analysenergebnisse der Abbau-Endprodukte zeigen, daß beim Abbau bis $x = 3$ die stöchiometrische Zusammensetzung des Abbau-Endproduktes immer genau der Formel $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ entspricht. Beim weiteren Abbau tritt ein farbloses Sublimat auf. Wenn man dieses mit untersucht, so erhält man für die gesamte Substanz beim Chlorid mit fortschreitendem Abbau (d. h. mit fortschreitender Zersetzung) fallende Chloridwerte. Das Bromid ist gegen die Zersetzung widerstandsfähiger. Hier erhält man unter Einbeziehung des Sublimats immer exakt das Verhältnis V : Br = 1 : 3. Untersucht man die tiefschwarzen Abbau-Rückstände ohne das Sublimat, so stellt sich heraus, daß der V-Gehalt beim Chlorid erheblich höher wird, und das Verhältnis V : Cl zwischen 1 : 2 und 1 : 1 liegt. Die abgespaltene Menge NH_4Cl betrug beim isothermen Abbau Nr. 5 etwa 1 mmol, beim isobaren Abbau Nr. 2 aber mehr als 1 mmol.

4.) Durch die Röntgenaufnahmen wurde die Bildung von Ammoniumhalogenid bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Vanadintrihalogenide bestätigt. Die Röntgenaufnahmen der Abbau-Endprodukte ergaben keine Anhaltspunkte dafür, daß die spätere Zersetzung der Abbauprodukte unter den angewandten Bedingungen bis zum Vanadinnitrid fortschreitet. Das am Schluß

des Abbaus als Sublimat in Erscheinung tretende Ammoniumsalz oder ein Teil davon entsteht nicht erst durch eine am Schluß des Abbaus bei x = 3 erfolgende Zersetzung, sondern es war schon vorher vorhanden.

Da durch die Tensionsmessungen das Ammoniumsalz bereits bei x = 10 in Gestalt seines Ammoniakats nachgewiesen wurde, muß der Schluß gezogen werden, daß es schon beim Behandeln der Vanadin(III)-halogenide mit Ammoniak gebildet worden ist. Bei der Umsetzung von Vanadin(III)-halogeniden mit Ammoniak werden also überhaupt keine Ammoniakate der Vanadin(III)-salze gebildet im Gegensatz zu den Angaben von G. J a n t s c h, K. B e r g m a n n und H. R u p p (1); vielmehr findet von Anfang an eine Ammonolyse statt. Die aufgefundenen Abbaustufen sind also den entstandenen Ammonolyseprodukten zuzuordnen.

Zur Aufklärung des Ablaufs der Ammonolyse und zur Identifizierung der dabei auftretenden Produkte wurden sowohl beim Vanadintrichlorid als auch beim Vanadintribromid Extraktionsversuche mit flüssigem Ammoniak durchgeführt. Die hierbei erhaltenen in flüssigem Ammoniak löslichen und die darin unlöslichen Anteile wurden in verschiedener Weise untersucht. Hierüber wird in den beiden folgenden Abschnitten berichtet.

Extraktion von Vanadintrichlorid und Vanadintribromid mit flüssigem Ammoniak, Analyse und Röntgenaufnahmen der erhaltenen in flüssigem Ammoniak löslichen und der darin unlöslichen Anteile

Der Bau der Ammoniak-Extraktionsapparatur und die Arbeitsweise mit diesem Geräte wurden bereits auf S. 41-44 dieser Arbeit beschrieben. Über die Darstellung, Reinigung und Analyse der zur Extraktion verwendeten Vanadin(III)-halogenide ist auf S. 53-58 berichtet worden.

Um für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen ausreichende Mengen der bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak anfallenden Produkte zu erhalten, wurden diese Extraktionen alle in ausreichend großem Maßstabe durchgeführt. Das Vanadintrichlorid wurde in zwei Ansätzen extrahiert, und zwar wurden 2,55 g und 3,75 g Vanadintrichlorid eingesetzt und mit 30 bzw. 50 ml Ammoniak 20 mal bzw. 18 mal extrahiert. Das Vanadintribromid wurde in einem Ansatz verarbeitet, wobei 8,21 g Einwaage mit ca. 70 ml Ammoniak 23 mal extrahiert wurden. Als Ausgangsstoffe für die Extraktionen wurden Portionen des zweiten VCl_3-Präparates und des dritten VBr_3-Präparates verwendet, deren Analysenergebnisse in der Tabelle 10, S. 58 an letzter Stelle angeführt worden sind.

Bei der Extraktion des Vanadintrichlorids wurde beobachtet, daß eine dunkelbraune, klare aber hochkonzentrierte Lösung durch die Fritte (1G4) gepreßt und in den Vorlagekolben gespült wurde, die nach dem Abdestillieren des Ammoniaks im Vorlagekolben und in der durchlaufenen kurzen Rohrleitung einen hellbraunen Rückstand hinterließ, in dem mit bloßem Auge weiße Anteile erkannt werden konnten. Jeder weitere Umlauf des Ammoniaks brachte eine neue Portion des löslichen Anteils in den Vorlagekolben, in dem sich bald ein Bodensatz ansammelte. Die über dem Bodensatz stehende gesättigte Lösung des löslichen Anteils von Ammoniak sah rotbraun aus. Da eine Lösung von Ammoniumchlorid bzw. -bromid in flüssigem Ammoniak farblos ist, zeigt die braune Färbung der Lösung an, daß Vanadin mit ins Filtrat gelangt war. Der auf der Fritte befindliche unlösliche Rest hatte die Beschaffenheit eines mittel- bis dunkelbraunen grobkörnigen Niederschlags. Er setzte sich beim Aufwirbeln in

flüssigem Ammoniak immer rasch wieder ab. Schon nach dem 6. Ammoniak-Umlauf wurden die Extrakte deutlich heller. Die Krusten in der Rohrleitung wurden von den helleren Lösungen aufgenommen und nach und nach quantitativ in den Vorlagekolben mitgeführt. Es wurde solange extrahiert, bis die Extrakte völlig farblos waren. Dann wurde der Vorlagekolben gegen einen neuen ausgewechselt und sofort verschlossen. Um die Gesamtmenge des löslichen Anteils als Differenz gegen das Leergewicht des Vorlagekolbens zu ermitteln, wurde er gewogen. Er konnte darauf längere Zeit aufbewahrt werden. Das Auswechseln des Vorlagekolbens erfolgte, ohne daß der den unlöslichen Extraktionsrückstand enthaltende Frittenteil belüftet zu werden brauchte, da der Vorlagekolben durch die Hähne H_1 und H_2 vom Frittenteil getrennt werden konnte und über einen geraden Vorstoß eine eigene Verbindung zur Hochvakuumapparatur hatte. Über diese Leitung konnte der im Vorlagekolben befindliche lösliche Anteil vom anhaftenden Ammoniak durch mehrstündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur befreit und der Ersatzkolben vor der Fortsetzung der Extraktion vorschriftsmäßig evakuiert werden. Erst im dritten Vorlagekolben nach ca. 20 Extraktionen sammelte sich keine sichtbare Menge des löslichen Anteils mehr an. Die Extraktion wurde beendet, in dem das verwendete Ammoniak in ein leeres Speichergefäß abdestilliert und der unlösliche Extraktionsrückstand, der etwa noch 2/3 der vor der Extraktion vorhandenen Substanzmenge ausmachte, durch mehrstündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur in einen definierten und reproduzierbaren Zustand gebracht wurde. Nach dem Abnehmen des Frittenteils von der Hochvakuumapparatur wurde der mittelbraune trockene Extraktionsrückstand, der ein auffallend niedriges spezifisches Gewicht und die Eigenschaft, stark zu stäuben, aufwies, in mehrere Ampullen abgefüllt und eingeschmolzen. Der Extraktionsrückstand war nicht hygroskopisch; er war aber unbeständig an der Luft. Eine Probe, die mehrere Tage an der Luft stehenblieb, zersetzte sich zu einem trockenen mattgrünen Pulver.

Bei der Extraktion des Vanadintribromids wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Es traten einige graduelle Unterschiede auf. Die erste Portion flüssigen Ammoniaks, die bei der Extrak-

tion eingesetzt wurde (ca. 40 ml), quoll über Nacht mit dem zu extrahierenden Stoff zu einem dunkelbraunen Brei auf. Erst als die Ammoniak-Menge auf 70-80 ml erhöht wurde, kam die Extraktion in Gang und ergab eine schwarzbraune Lösung, die so konzentriert war, daß sie viskos erschien. Die gelösten Mengen waren viel größer, die löslichen Anteile im Vorlagekolben viel dunkler als beim Vanadintrichlorid. Der unlösliche Anteil betrug nach der Extraktion weniger als die Hälfte der ursprünglich zur Extraktion eingesetzten Substanzmenge. Die Extraktion wurde auch hier erst nach der Kontrolle durch einen zweiten Vorlagekolben beendet und sowohl löslicher als unlöslicher Anteil durch mehrstündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur vom überschüssigen Ammoniak befreit.

Der Extraktionsrückstand war gelbbraun gefärbt und heller als der des Vanadintrichlorids. Er war ebenfalls sehr voluminös und neigte zum Stäuben. Eine kleine Probe davon hatte sich nach mehrtägigem Stehen an der Luft zu einem trockenen Pulver von hellvioletter Farbe umgesetzt, das sich in siedendem Wasser mit grüner Farbe löste.

Proben der löslichen Anteile und der Extraktionsrückstände sämtlicher Extraktionsversuche wurden nach den früher angegebenen Methoden analysiert. Die Analysenergebnisse finden sich in den Tabellen 34 und 35.

Tabelle 34

Extraktionsrückstände (in NH_3 unlösliche Anteile)

extrahierter Stoff	Extraktion Nr.	%V	%Hal	$\%NH_3$	V : Hal : NH_3	Zusammensetzung (vgl.u.)
VCl_3	1	14,11	34,83	30,67		
		23,85	35,30	40,31		
		23,95	34,58	30,52		
		24,17				
	MW:	24,02	34,90	40,50	1 : 2,088 : 5,044	
						$VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$
VCl_3	2	24,56	34,72	40,70		
		24,48	35,17	40,75		
	MW:	24,52	34,95	40,73	1 : 2,048 : 4,969	
						$VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$

Für $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ berechnet: 24,73 % V, 34,42 % Cl, 40,85 % NH_3

Fortsetzung von Tabelle 34

extrahierter Stoff	Extraktion Nr.	%V	% Hal	%NH_3	V : Hal : NH_3	Zusammensetzung (vgl.u.)
VBr_3	1	16,31	51,92	31,78		
		15,90	51,81	31,80		
		16,79				
		16,42				
		16,15				
		16,19				
	MW:	16,29	51,87	31,79	1 : 2,030 : 5,838	$VBr_2NH_2 \cdot 4{,}8\ NH_3$

Spuren von Eisen, mit denen das eingesetzte Vanadintribromid verunreinigt war (s.S.58), sammelten sich quantitativ im Extraktionsrückstand an. Der lösliche Anteil erwies sich als völlig eisenfrei.

Die Analysenergebnisse der Extraktionsrückstände zeigen ein Verhältnis V : Hal = 1 : 2 und beweisen, daß die untersuchten Vanadin(III)-halogenide bei der Umsetzung mit flüssigem Ammoniak Ammonolyse erleiden, die zum Ersatz von einem Halogen unter Bildung eines ammonobasischen Salzes und also von einem Mol Ammoniumhalogenid in Form seines Ammoniakats führt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Befund, daß beim isothermen Abbau des Produkts der Zusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ die identifizierte Stufe des Ammoniumsalztriammoniakats eine Breite von 3 hat, was dem Vorhandensein von einem Mol Ammoniumchlorid-triammoniakat, das in einer Stufe zum Ammoniumchlorid abgebaut wird, bzw. einem Mol Ammoniumbromid-triammoniakat, das in 2 nahe beieinanderliegenden Stufen zum Ammoniumbromid abgebaut wird, entspricht.

Die Tatsache, daß an das ammonobasische Salz der Vanadintribromid-Extraktion bei Zimmertemperatur fast ein Mol Ammoniak mehr gebunden ist als an das des entsprechenden Cl-haltigen Salzes ist in Übereinstimmung mit den Befunden der isothermen und isobaren Abbauten der Verbindungen $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ (vgl. Abb. 12).

In der folgenden Tabelle 35 sind die Ergebnisse der

analytischen Untersuchung der in flüssigem Ammoniak löslichen Anteile enthalten.

Tabelle 35

Extrakte (in Ammoniak lösliche Anteile)

extrahierter Stoff	Extraktion Nr.	Menge des Extraktes	%V	%Hal	$\%NH_3$	V : Hal : NH_3
2,55 g VCl_3	1	1,241 g	10,41	52,66	36,93	1 : 7,27 : 10,61
		0,266 g	11,21	52,08	36,68	
			11,27			
			11,24	52,08	36,68	1 : 6,66 : 9,76
3,75 g VCl_3	2	0,333 g	8,44	55,46	36,01	
			8,34			
			8,39	55,46	36,01	1 : 9,50 : 12,84
		1,374 g	6,70	57,64	35,46	
				57,86	35,30	
			6,70	57,75	35,38	1 :12,39 : 15,80
8,21 g VBr_3	1	9,849 g	11,76	59,98	28,28	
			11,63	59,82	28,44	
			11,54			
			11,68			
			11,65	59,90	28,36	1 : 3,28 : 7,28

Die in Spalte 3 aufgeführten Gewichtsmengen der Extrakte sind die bei den Extraktionen erhaltenen Mengen der löslichen Anteile. Für die analytischen Untersuchungen wurden von diesen Mengen kleinere Anteile eingewogen.

Aus den Analysenergebnissen der löslichen Anteile kann man folgendes ablesen:

1.) Die Vanadinmengen, die im löslichen Anteil aufgefunden wurden, schwanken. Dies gilt sowohl für verschiedene Fraktionen derselben Extraktion als auch für verschiedene Extraktionen des gleichen Stoffes.

2.) Bei der Vanadintribromid-Extraktion ist die Menge der gefundenen vanadinhaltigen Verbindungen im löslichen Anteil viel größer, als die Menge der vanadinhaltigen Komponenten im löslichen Anteil beim Extrahieren des Vanadintrichlorids.

3.) Ein einheitliches Ergebnis ist aber die Tatsache, daß in den Atomverhältnissen V : Hal : NH_3 die Anzahl der Molekeln immer um 3 bis 4 größer als die Anzahl der Halogenatome ist. Wenn man die Bruttoformel der ammonobasischen Salze gemäß Analyse mit $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ bzw. $VBr_2NH_2 \cdot 4{,}8\ NH_3$ ansetzt und der vanadinhaltigen Komponente im Extrakt die gleiche Zusammensetzung zuordnet, dann nähern sich die Verhältniszahlen von restl. Hal : restl. NH_3 dem Wert 1 : 1.

In der folgenden Tabelle 36 wird die aus den Analysenergebnissen der löslichen Anteile sich ergebende Zusammensetzung der löslichen Anteile angegeben, wobei die im löslichen Anteil gefundene Vanadinmenge = 1 gesetzt wurde.

Tabelle 36

Extrahierter Stoff	Analysenergebnisse V : Hal : NH_3	mögliche Zusammensetzung
VCl_3	1 : 7,27 : 10,61	$VCl_2NH_2 \cdot 4NH_3$ + 5,27 NH_4Cl + 0,34 NH_3
	1 : 6,66 : 9,76	$VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ + 4,66 NH_4Cl + 0,10 NH_3
VCl_3	1 : 9,50 : 12,84	$VCl_2NH_2 \cdot 4NH_3$ + 7,50 NH_4Cl + 0,34 NH_3
	1 :12,39 : 15,80	$VCl_2NH_2 \cdot 4NH_3$ +10,39 NH_4Cl + 0,41 NH_3
VBr_3	1 : 3,28 : 7,28	$VBr_2NH_2 \cdot 5NH_3$ + 1,28 NH_4Br

Man kann aus der Einwaage eines zur Extraktion eingesetzten Vanadin(III)-halogenids unter der Annahme, daß ein Mol NH_4Hal/Mol $VHal_3$ gebildet wird, die Gewichtsmenge dieses Ammoniumhalogenids berechnen. Aus der gefundenen Zusammensetzung des Extraktes läßt sich unter der Annahme, daß die Zusammensetzung der vanadinhaltigen Komponente mit der des Extraktionsrückstandes übereinstimmt, berechnen, wieviel Ammoniumhalogenid im Extrakt vorliegen muß. Die auf beiden Wegen gefundenen Zahlen stimmen gut überein.

<u>VCl_3-Extraktion Nr. 1</u>

Eingewogen 2,55 g VCl_3.

1 Mol NH_4Cl/Mol VCl_3 = $\frac{2{,}55 \cdot 53{,}50}{157{,}321}$ = 0,8672 g NH_4Cl.

In der 1. Fraktion des Extraktes = 1,241 g sind nach Tabelle 36

$$\frac{1{,}241 \cdot 53{,}50 \cdot 5{,}27}{206{,}016 + 17 \cdot 0{,}34 + 53{,}50 \cdot 5{,}27} = 0{,}7086 \text{ g } NH_4Cl \text{ enthalten.}$$

In der 2. Fraktion des Extraktes = 0,266 g sind dann

$$\frac{0{,}266 \cdot 53{,}50 \cdot 4{,}66}{206{,}016 + 17 \cdot 0{,}10 + 53{,}50 \cdot 4{,}66} = 0{,}1451 \text{ g } NH_4Cl \text{ enthalten.}$$

Von den erwarteten 0,8672 g NH_4Cl wurden also 0,8537 g wiedergefunden.

$\underline{VCl_3}$-Extraktion Nr. 2

Eingewogen 3,75 g VCl_3.

1 Mol NH_4Cl/Mol VCl_3 = $\frac{3{,}75 \cdot 53{,}50}{157{,}321}$ = 1,2753 g NH_4Cl.

Die 1. Fraktion = 0,333 g Extrakt enthält nach Tabelle 36

$$\frac{0{,}333 \cdot 53{,}50 \cdot 7{,}50}{206{,}016 + 17 \cdot 0{,}34 + 7{,}50 \cdot 53{,}50} = 0{,}2180 \text{ g } NH_4Cl.$$

Die 2. Fraktion = 1,374 g Extrakt enthält

$$\frac{1{,}374 \cdot 53{,}50 \cdot 10{,}39}{206{,}016 + 17 \cdot 0{,}41 + 10{,}39 \cdot 53{,}50} = 0{,}9934 \text{ g } NH_4Cl.$$

Von den erwarteten 1,2753 g NH_4Cl wurden also 1,2114 g wiedergefunden.

$\underline{VBr_3}$-Extraktion Nr. 1

Einwaage 8,21 g VBr_3

1 Mol NH_4Br/Mol VBr_3 = $\frac{8{,}21 \cdot 97{,}956}{290{,}698}$ = 2,7665 g NH_4Br.

Die erste Fraktion = 9,849 g Extrakt enthält nach Tabelle 36

$$\frac{9{,}849 \cdot 97{,}956 \cdot 1{,}28}{311{,}966 + 1{,}28 \cdot 97{,}956} = 2{,}8236 \text{ g } NH_4Br.$$

Danach wurde sogar etwas mehr als die erwartete Menge NH_4Br wiedergefunden.

Die Annahme, daß die Vanadinkomponente im Extrakt mit dem Löserückstand der Extraktion identisch ist, wird außer durch die analytischen Befunde noch durch die Beobachtung gestützt, daß eine Probe des löslichen Anteils der Vanadintribromid-Extraktion beim Stehen an der Luft dieselbe charakteristische violette Farbe annahm, die auch beim Vanadintribromid-Extraktionsrückstand beobachtet wurde.

Durch qualitative Testversuche wurde festgestellt, daß Proben der in Ammoniak unlöslichen Extraktionsrückstände in Ammoniak gelöst werden können, sobald man sie vor der Einwir-

kung des Ammoniaks innig mit überschüssigem Ammoniumsalz vermischt. Hierbei muß die Menge Ammoniumchlorid, die dem Rückstand der Vanadintrichlorid-Extraktion zuzumischen ist, mehrfach so groß sein wie die Menge Ammoniumbromid beim Versuch mit dem Rückstand der Vanadintribromid-Extraktion. Man könnte folglich annehmen, daß die Gegenwart der bei der Ammonolyse gebildeten Ammoniumsalze dafür verantwortlich ist, daß Vanadin bei der Extraktion mit ins Filtrat genommen wird. Man könnte die Erscheinung entweder durch eine Komplexbildung oder durch die Bildung einer kolloiden Lösung erklären.

G. W. A. F o w l e s und Mitarbeiter haben bei ihren Untersuchungen an Übergangsmetallhalogeniden, die sie mit flüssigem Ammoniak umsetzten (41) bis (52) wiederholt festgestellt, daß die bei der Extraktion gebildeten ammonobasischen Salze in Gegenwart von Ammoniumsalz oder Kaliumjodid mit ins Filtrat gelangen. Sie haben durch Ionenaustauschversuche, z. B. beim Titantetrabromid und Titantetrajodid (49), gefunden, daß bei den Extraktionsversuchen anionische Komplexe auftreten.

Von den löslichen und unlöslichen Anteilen der Extraktionsversuche wurden auch Röntgenaufnahmen gemacht, die das Ziel hatten,

a) zu prüfen, ob die Extraktionsrückstände frei von Ammoniumsalzen waren,

b) festzustellen, ob die ammoniumsalzhaltigen löslichen Anteile noch andere Reflexe als die der Ammoniumsalze aufwiesen,

c) etwas über die Struktur der Extraktionsrückstände in Erfahrung zu bringen, d. h. festzustellen, ob die zu untersuchenden Verbindungen sich röntgenometrisch indizieren ließen.

Die Ausführung dieser Aufnahmen erfolgte, wie auf S.111 angegeben.

Die Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

a) In den Extraktionsrückständen war auf röntgenometrischem Wege kein Ammoniumsalz zu finden. Dies bestätigt die Vollständigkeit der Extraktion und schließt nachträgliche Zerfallsreaktionen der ammonobasischen Salze bei Zimmertemperatur aus.

b) Die löslichen Anteile der VCl_3- und VBr_3-Extraktion zeigen nur die Reflexe der Ammoniumsalze und keine anderen. Die darin enthaltene Vanadinverbindung (Komplexverbindung?) war also röntgenamorph.

c) Die ammoniumhalogenidfreien Rückstände der Vanadintrichlorid und der Vanadintribromid-Extraktion erwiesen sich gleichfalls als röntgenamorph. Es wurden selbst bei einer Empfindlichkeit von 1000 Stößen/sec keine Reflexe erhalten.

Untersuchungen an den bei der Extraktion von Vanadintrihalogenid mit flüssigem Ammoniak erhaltenen unlöslichen Anteilen der Bruttozusammensetzung $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$

a) Isothermer Aufbau und Abbau

Der Aufbau und der Abbau, ebenso die Berechnung der Aufbau- und Abbauschritte erfolgte ebenso wie bei den isothermen Untersuchungen an den Verbindungen $VHal_3 \cdot xNH_3$ (s. S. 59 - 63 dieser Arbeit).

Zur tensieudiometrischen Untersuchung der Extraktionsrückstände $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$ wurden je zwei isotherme Abbauten durchgeführt. Dabei wurden die Stoffe zu Beginn der Versuche über ihren analytisch ermittelten Ammoniakgehalt hinaus aufgebaut, bevor der eigentliche Abbau begann. Auf diese Weise sollte geprüft werden, ob die bei x = 12 auftretende Stufe, die bei den Abbauten der Produkte der Zusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ gefunden wurde, welche bis zu x = 10 abbaubar ist und mit dem Ammoniumsalz nicht in Verbindung gebracht werden kann, vom Extraktionsrückstand auch gegeben wird. Ebenso sollte ermittelt werden, ob ein Zusammenhang zwischen den anderen Stufen (x = 7,6,5,3) der $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Abbauten und den Ammonium-salzfreien Extraktionsrückständen aufgefunden werden kann.

Die nachfolgenden Tabellen 37 bis 41 enthalten die Meßergebnisse. Die Werte aus den Tabellen 38 bis 41 sind in Abb. 18 und Abb. 19 in der Form p = f(x) graphisch aufgetragen.

Tabelle 37

Konstante Werte für Aufbau und Abbau von $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$

Aufbau u. Abbau Nr.	x	Einwaage mmol	Vol R ml	Vol Z ml	Vol C ml
		$VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$			
1	4,0	2,6800	52,366	513,627 1508,840	122,648
2	4,0	2,6045	52,366	513,627 1508,840	122,648

Fortsetzung von Tabelle 37

Aufbau u. Abbau Nr.	x	Einwaage mmol	Vol R ml	Vol Z ml	Vol C ml
		$VBr_2 \cdot NH_2 \cdot xNH_3$			
1	4,8	3,877	59,950	414,131	90,789
2	4,8	5,5626	59,950	532,050	74,536

x = Menge NH_3 in mmol, die gemäß Analyse in dem eingewogenen Produkt $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$ enthalten ist.

Tabelle 38

1. Isothermer Abbau von $VCl_2NH_2 \cdot x\ NH_3$

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
694,5	8,67	$C+E+Z_1+Z_2$	22,2	-40,3	30,7396	33,7902
390,5	4,87	$C+E+Z_1+Z_2$	21,8	-40,3	17,1700	17,0058
483,0	6,02	C+E	23,9	-40,3	1,2644	15,6449
483,0	6,02	C+E	24,0	-40,3	1,2640	14,3809
484,6	6,03	C+E	24,4	-40,3	1,2666	13,1123
484,0	6,03	C+E	22,9	-40,3	1,2714	11,8416
480,0	5,98	C+E	23,4	-40,3	1,2581	10,5889
483,0	6,02	C+E	23,9	-40,3	1,2644	9,3204
469,5	5,86	C+E	22,5	-40,3	1,2330	8,1059
414,5	5,16	C+E	23,5	-40,3	1,0778	7,1033
226,5	2,82	C+E	23,2	-40,3	0,5765	6,7838
194,5	2,41	C+E	23,1	-40,3	0,4933	6,3342
158,5	1,98	C+E	20,0	-40,3	0,4045	5,9789
135,5	1,69	C+E	20,1	-40,3	0,3448	5,6656
112,5	1,41	C+E	19,2	-40,3	0,2863	5,4107
62,5	0,78	C+E	19,2	-40,3	0,1581	5,3210
48,5	0,60	C+E	19,4	-40,3	0,1224	5,2177
31,5	0,38	C+E	22,2	-40,3	0,0785	5,1624
19,0	0,23	C+E	19,6	-40,3	0,0478	5,1317
9,5	0,11	$C+E+Z_1$	22,5	-40,3	0,1224	5,0223
5,5	0,06	$C+E+Z_1$	21,9	-40,3	0,0710	4,9568
3,5	0,04	$C+E+Z_1$	21,8	-40,3	0,0452	4,9143

Fortsetzung von Tabelle 38

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
4,0	0,04	C+E+Z_1	21,7	-40,3	0,0517	4,8649
2,2	0,02	C+E+Z_1+Z_2	21,3	-40,3	0,0959	4,7685
515,5	6,44	C+E+Z_1+Z_2	20,9	-56,0	22,8111	26,8269
390,5	4,87	C+E+Z_1+Z_2	20,6	-56,0	17,2404	9,7697
209,0	2,59	C+E	22,2	-56,0	0,5326	9,5032
209,8	2,59	C+E	22,9	-56,0	0,5334	8,9686
208,7	2,59	C+E	23,2	-56,0	0,5300	8,4414
208,5	2,59	C+E	23,8	-56,0	0,5280	7,9125
204,5	2,53	C+E	23,3	-56,0	0,5189	7,3995
132,0	1,63	C+E	23,3	-56,0	0,3320	7,1738
81,5	1,01	C+E	22,9	-56,0	0,2040	7,0438
80,5	0,99	C+E	22,9	-56,0	0,2015	6,8438
68,5	0,84	C+E	22,8	-56,0	0,1713	6,6904
87,5	1,08	C+E	22,0	-56,0	0,2213	6,4412
81,5	1,01	C+E	22,9	-56,0	0,2040	6,2460
80,5	0,99	C+E	22,9	-56,0	0,2015	6,0460
60,0	0,74	C+E	20,4	-56,0	0,1511	5,9249
60,0	0,74	C+E	23,3	-56,0	0,1496	5,7753
50,5	0,62	C+E	21,1	-56,0	0,1267	5,6632
34,0	0,41	C+E	20,8	-56,0	0,o852	5,6022
18,0	0,22	C+E+Z_1	19,9	-56,0	0,2340	5,3916
14,2	0,17	C+E+Z_1	22,2	-56,0	0,1832	5,2140
10,5	0,12	C+E+Z_1	22,8	-56,0	0,1351	5,0843
7,5	0,08	C+E+Z_1	22,7	-56,0	0,0965	4,9922
2,0	0,02	C+E+Z_1+Z_2	22,9	-56,0	0,0867	4,9136
1,5	0,01	C+E+Z_1+Z_2	19,8	-56,0	0,0658	4,8485
134,5	1,68	C+E	19,8	+22,2	0,3417	4,3640
53,0	0,66	C+E	20,1	+22,2	0,1335	4,3184
35,5	0,40	C+E	23,3	+22,2	0,0833	4,2561
23,0	0,28	C+E	23,1	+22,2	0,0571	4,2103
18,5	0,20	C+E	22,7	+22,2	0,0460	4,1692
13,0	0,16	C+E	23,7	+22,2	0,0322	4,1429
4,8	0,05	C+E+Z_1	24,1	+22,2	0,0615	4,0902

Fortsetzung von Tabelle 38

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
2,2	0,02	C+E+Z_1	25,0	+ 22,2	0,0281	4,0649
0,6	0,01	C+E+Z_1+Z_2	26,5	+ 22,2	0,0257	4,0410
190,5	2,40	C+E	23,1	+100,0	0,4827	3,3964
68,5	0,85	C+E	23,1	+100,0	0,1712	3,3293
38,0	0,46	C+E	24,1	+100,0	0,0942	3,2611
30,0	0,36	C+E	26,8	+100,0	0,0737	3,1942
16,0	0,19	C+E+Z_1	24,0	+100,0	0,2052	3,0010
7,0	0,08	C+E+Z_1	23,8	+100,0	0,0898	2,9188
4,5	0,04	C+E+Z_1	26,4	+100,0	0,0572	2,8636
8,0	0,08	C+E+Z_1	21,6	+100,0	0,1034	2,7574
3,5	0,03	C+E+Z_2+Z_1	22,0	+100,0	0,1522	2,6090
2,0	0,01	C+E+Z_1+Z_2	25,7	+100,0	0,0859	2,5244
2,0	0,01	C+E+Z_1+Z_2	22,6	+100,0	0,0868	2,4376
1,5	0,01	C+E+Z_1+Z_2	22,7	+100,0	0,0651	2,3729
83,0	1,12	C+E	21,9	+330	1,0747	1,2557
14,5	0,18	C+E	22,0	+330	0,0362	1,2556

Bedeutung der Spalten:

p = Druck des NH_3 in Torr

E = Volumen im rechten (kürzeren) Schenkel des Tensieudiometers zwischen der Nullmarke und dem Quecksilberstand beim Gleichgewichtsdruck p_1

V = Volumen des bei dem betreffenden Abbauschritt abgesaugten Ammoniaks

t_Z °C = Zimmertemperatur

t_R °C = Temperatur des Reaktionsgefäßes

x = die bei dem betreffenden Aufbauschritt aufgenommene oder die bei dem Abbauschritt abgesaugte Menge NH_3 in mmol pro mmol Einwaage (berechnet pro Aufbau- oder Abbauschritt nach Gl. (5), S. 62)

x_{korr} = die nach dem betreffenden Aufbau- oder Abbauschritt im Bodenkörper noch enthaltene Menge NH_3 in mmol pro mmol Einwaage

Tabelle 39

2. Isothermer Abbau von $VCl_2NH_2 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 38)

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
132,4	1,63	C+E	22,4	+100,0	0,3438	3,5400
99,0	1,22	C+E	22,8	+100,0	0,2556	3,3137
55,0	0,68	C+E	22,3	+100,0	0,1415	3,2108
25,0	0,18	C+E+Z_1	20,3	+100,0	0,3340	2,9031
14,0	0,16	C+E+Z_1	21,7	+100,0	0,1861	2,7267
6,4	0,08	C+E+Z_1+Z_2	20,4	+100,0	0,2880	2,4454
4,0	0,04	C+E+Z_1+Z_2	23,6	+100,0	0,1780	2,2695
2,7	0,03	C+E+Z_1+Z_2	20,8	+100,0	0,1213	2,1493
2,0	0,02	C+E+Z_1+Z_2	22,4	+100,0	0,0894	2,0605
1,5	0,01	C+E+Z_1+Z_2	18,5	+100,0	0,0679	1,9936
203,5	2,53	C+E	22,5	+290	0,5327	1,2831
74,0	0,81	C+E	23,3	+300	0,1890	1,2677
7,4	0,08	C+E	23,1	+300	0,0189	1,2473

Tabelle 40

1. Isothermer Abbau von $VBr_2NH_2 \cdot x\ NH_3$

(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 38)

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
735,0	10,35	C+E+Z	23,7	-56,0	5,3563	9,3214
80,5	1,12	C+E+Z	23,2	-56,0	0,5694	9,4955
195,3	2,75	C+E	21,8	-56,0	0,2572	9,1078
195,5	2,75	C+E	21,8	-56,0	0,2574	8,8504
195,3	2,75	C+E	21,7	-56,0	0,2572	8,5932
195,5	2,75	C+E	22,6	-56,0	0,2568	8,3364
195,5	2,75	C+E	21,8	-56,0	0,2574	8,0790
196,5	2,76	C+E	22,6	-56,0	0,2581	7,8200
97,5	1,37	C+E	19,7	-56,0	0,1272	7,8048
79,0	1,12	C+E	20,2	-56,0	0,1026	7,7233
65,5	1,02	C+E	23,3	-56,0	0,0840	7,6546
51,0	0,72	C+E	23,1	-56,0	0,0652	7,6059

Fortsetzung von Tabelle 40

p Torr	Σ ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
54,5	0,76	C+E	22,8	-56,0	0,0698	7,5321
45,5	0,63	C+E	23,7	-56,0	0,0580	7,4843
47,0	0,65	C+E	24,1	-56,0	0,0598	7,4228
47,5	0,65	C+E	25,0	-56,0	0,0603	7,3620
46,8	0,65	C+E	26,2	-56,0	0,0592	7,3035
51,5	0,72	C+E	21,8	-56,0	0,0661	7,2321
43,5	0,60	C+E	22,9	-56,0	0,0556	7,1856
43,5	0,60	C+E	22,4	-56,0	0,0557	7,1299
46,0	0,65	C+E	24,7	-56,0	0,0584	7,0686
51,5	0,72	C+E	23,1	-56,0	0,0658	6,9966
44,0	0,60	C+E	23,4	-56,0	0,0561	6,9490
45,0	0,60	C+E+Z	26,8	-56,0	0,3140	6,6339
46,0	0,65	C+E+Z	24,0	-56,0	0,3239	6,3088
43,0	0,60	C+E+Z	26,4	-56,0	0,3004	6,0119
46,0	0,65	C+E+Z	21,6	-56,0	0,3266	5,6818
35,0	0,48	C+E+Z	22,0	-56,0	0,2480	5,4463
23,0	0,30	C+E+Z	22,6	-56,0	0,1591	5,3009
17,5	0,25	C+E+Z	21,9	-56,0	0,1240	5,1831
12,5	0,16	C+E+Z	22,0	-56,0	0,0884	5,1004
7,1	0,09	C+E+Z	24,2	-56,0	0,0498	5,0567
5,5	0,07	C+E+Z	24,3	-56,0	0,0386	5,0200
702,5	9,89	C+E+Z	24,1	-56,0	5,1046	9,3876
224,0	3,14	C+E+Z	23,6	-56,0	1,5934	8,3004
298,0	4,21	C+E	21,7	-40,0	0,3995	7,8226
242,0	3,42	C+E	22,8	-40,0	0,3202	7,5617
238,5	3,37	C+E	22,4	-40,0	0,3158	7,2496
222,0	3,14	C+E	22,3	-40,0	0,2933	6,9737
166,0	2,34	C+E	20,1	-40,0	0,2285	6,8045
204,5	2,87	C+E	21,7	-40,0	0,2698	6,4939
192,5	2,72	C+E	20,4	-40,0	0,2546	6,2520
181,5	2,55	C+E	21,6	-40,0	0,2387	6,0250
162,5	2,28	C+E	23,6	-40,0	0,2115	5,8336
135,5	1,72	C+E	20,6	-40,0	0,1770	5,6852
86,5	1,22	C+E	22,6	-40,0	0,1115	5,6255

Fortsetzung von Tabelle 40

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
58,5	0,84	C+E	18,8	-40,0	0,0760	5,5791
38,0	0,56	C+E	22,6	-40,0	0,0486	5,5502
13,0	0,17	C+E+Z	23,5	-40,0	0,0916	5,4870
5,0	0,07	C+E+Z	23,6	-40,0	0,0352	5,4602
2,6	0,04	C+E+Z	22,7	-40,0	0,0183	5,4446
68,5	0,96	C+E	22,0	+65,0	0,0882	5,2866
40,0	0,54	C+E	22,7	+65,0	0,0511	5,2657
12,2	0,16	C+E+Z	21,0	+65,0	0,0867	5,2084
5,4	0,06	C+E+Z	24,1	+65,0	0,0380	5,1776
3,0	0,04	C+E+Z	22,9	+65,0	0,0212	5,1589

Tabelle 41

2. Isothermer Abbau von $VBr_2NH_2 \cdot x\ NH_3$
(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 38)

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
92,5	1,30	C+E+Z	31,0	+100,0	0,5340	4,2225
61,0	0,87	C+E	31,5	+100,0	0,0436	4,1937
63,0	0,90	C+E	24,5	+100,0	0,0462	4,1465
45,5	0,66	C+E	28,2	+100,0	0,0327	4,1221
37,0	0,52	C+E	31,5	+100,0	0,0263	4,0998
30,5	0,42	C+E	33,0	+100,0	0,0215	4,0813
19,0	0,25	C+E+Z	34,3	+100,0	0,1090	3,9778
12,5	0,17	C+E+Z	34,0	+100,0	0,0718	3,9090
15,0	0,22	C+E+Z	28,6	+100,0	0,0877	3,8201
10,5	0,14	C+E+Z	29,8	+100,0	0,0809	3,7414
8,0	0,10	C+E+Z	34,0	+100,0	0,0459	3,6966
10,0	0,13	C+E+Z	30,0	+100,0	0,0579	3,6378
7,0	0,10	C+E+Z	34,7	+100,0	0,0400	3,5991
5,0	0,07	C+E+Z	29,5	+100,0	0,0290	3,5711
8,0	0,10	C+E+Z	32,2	+100,0	0,0462	3,5235
6,5	0,08	C+E+Z	35,1	+100,0	0,0372	3,4870
8,0	0,10	C+E+Z	33,0	+100,0	0,0461	3,4402

Fortsetzung von Tabelle 41

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
8,0	0,10	C+E+Z	30,4	+100,0	0,0465	3,3937
5,0	0,07	C+E+Z	29,7	+100,0	0,0290	3,3661
5,0	0,07	C+E+Z	29,2	+100,0	0,0290	3,3371
4,2	0,07	C+E+Z	31,4	+100,0	0,0243	3,3132
4,2	0,07	C+E+Z	30,3	+100,0	0,0244	3,2888
3,5	0,06	C+E+Z	31,2	+100,0	0,0202	3,2690
3,8	0,06	C+E+Z	29,0	+100,0	0,0221	3,2367
3,2	0,06	C+E+Z	32,3	+100,0	0,0185	3,2285
2,8	0,06	C+E+Z	33,7	+100,0	0,0160	3,2127
3,0	0,06	C+E+Z	33,0	+100,0	0,0172	3,1954
2,6	0,05	C+E+Z	35,0	+100,0	0,0148	3,1808
3,0	0,06	C+E+Z	35,4	+100,0	0,0171	3,1635
3,5	0,07	C+E+Z	31,4	+100,0	0,0203	3,1430
2,2	0,05	C+E+Z	32,4	+100,0	0,0127	3,1309
2,5	0,05	C+E+Z	23,4	+100,0	0,0148	3,1159
2,0	0,04	C+E+Z	25,8	+100,0	0,0118	3,1044
261,5	3,68	C+E	24,4	+188,0	0,2008	2,8049
137,0	1,93	C+E	26,8	+188,0	0,1018	2,7505
102,0	1,46	C+E	28,7	+188,0	0,0748	2,6890
71,5	1,02	C+E	28,4	+188,0	0,0522	2,6485
55,5	0,80	C+E	28,3	+188,0	0,0403	2,6143
50,0	0,72	C+E+Z	28,5	+188,0	0,2928	2,3235
37,5	0,66	C+E+Z	25,4	+188,0	0,2218	2,1065
36,0	0,52	C+E+Z	26,4	+188,0	0,2121	1,8950
36,0	0,52	C+E+Z	26,2	+188,0	0,2123	1,6827
20,0	0,30	C+E+Z	25,9	+188,0	0,1180	1,5708
17,4	0,26	C+E	25,0	+188,0	0,0127	1,5591
8,0	0,11	C+E+Z	26,1	+188,0	0,0471	1,5156
4,5	0,09	C+E+Z	24,2	+188,0	0,0267	1,4902

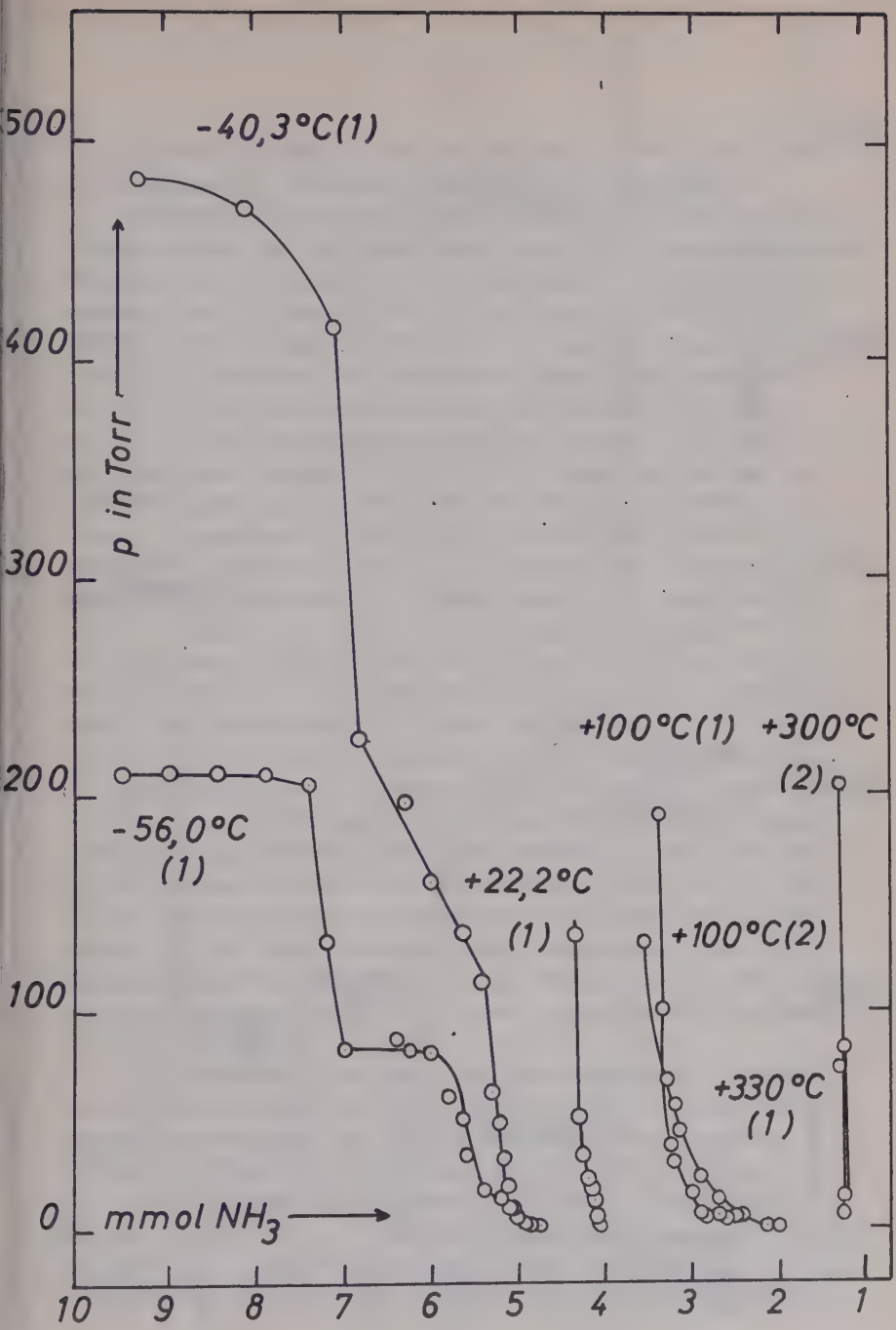


Abb. 18 Isothermer Abbau von $VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$

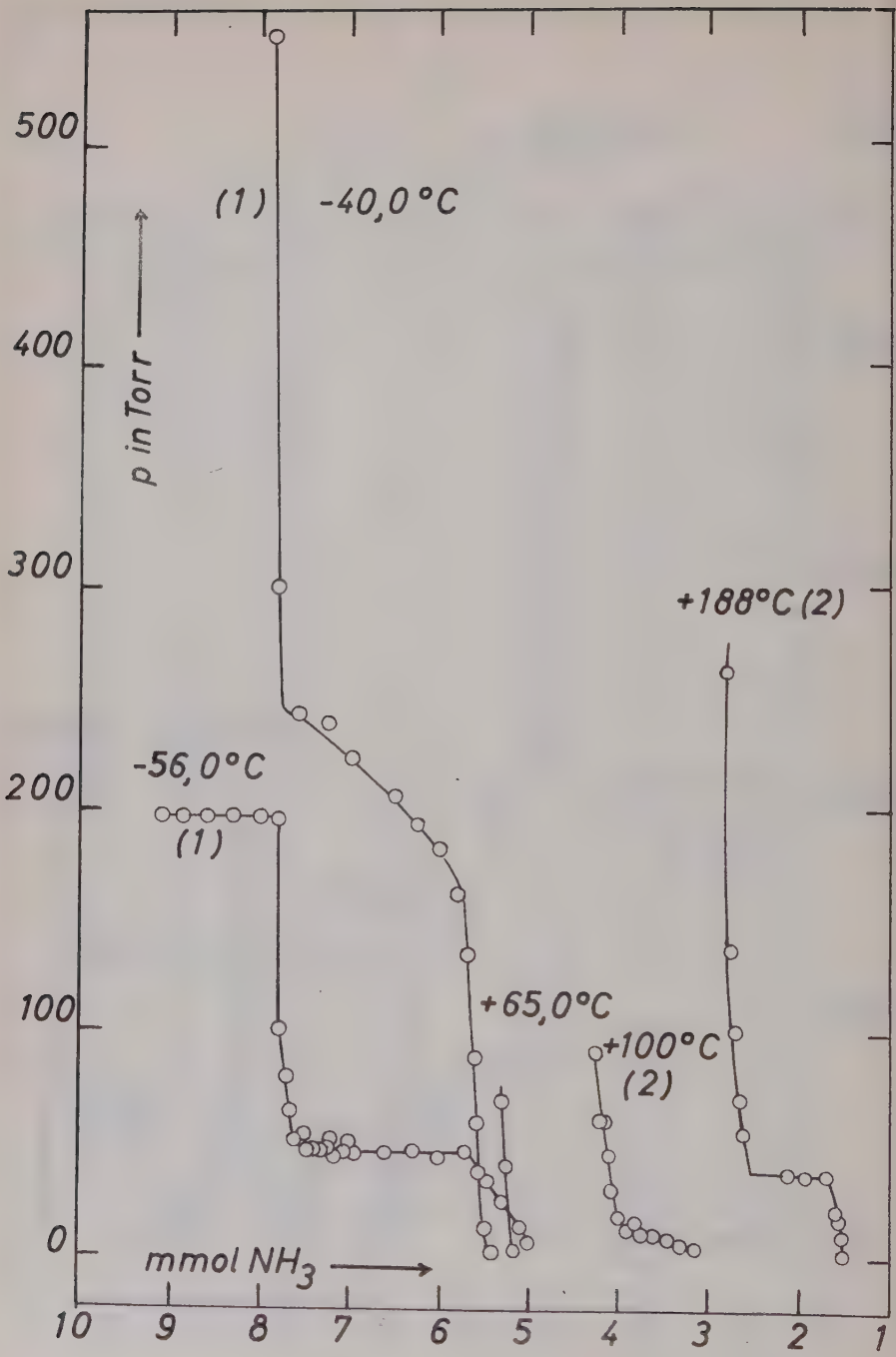


Abb. 19 Isothermer Abbau von $VBr_2NH_2 \cdot x\,NH_3$

In der Abbildung 18 ist das Ergebnis der beiden isothermen Abbauten der Verbindung $VCl_2NH_2 \cdot x\ NH_3$ dargestellt.

Der erste Abbau wurde damit begonnen, daß der Extraktionsrückstand von der analytisch ermittelten Zusammensetzung $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ mit Ammoniak weiter aufgebaut wurde bis zur Zusammensetzung $VCl_2NH_2 \cdot 10\ NH_3$. Dann wurde bei -40,3° C (1) abgebaut, wobei eine Stufe bei x = 7 auftrat. Zwischen x = 7 und x = 5 verläuft die gefundene Kurve nicht horizontal, wie man es bei idealem Verhalten der Substanz nach dem G i b b s schen Phasengesetz erwarten sollte. Bei x = 5 ergab sich eine weitere Stufe. Um die Reproduzierbarkeit des Kurvenverlaufs nachzuprüfen und den Bereich zwischen x = 7 und x = 5 genauer zu untersuchen, wurde noch einmal durch Zugabe von Ammoniak bis zu x = 9,5 aufgebaut. Diesmal wurde bei -56,0° C abgebaut (1). Wieder ergab sich eine Stufe bei x = 7. Zwischen x = 7 und x = 5 wurde ein horizontaler Verlauf der Kurve gefunden (Einstellzeiten bis zu zwei Tagen). Bei x = 5 ergab sich wieder die schon bei -40,3° C gefundene Stufe. Die Fortsetzung des ersten Abbaus bei +22,2° C ergab eine Stufe bei x = 4 und bei +100° C eine Stufe bei x = 3. Die Erhöhung der Arbeitstemperatur auf +330° C führte sofort zu einer Zersetzung unter Schwarzfärbung und Sublimatbildung. Um diese Sublimatbildung nochmals zu erhalten, wurde eine zweite Einwaage des Extraktionsrückstandes von der analytischen Zusammensetzung $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ bei +100° C abgebaut (2) und ergab die schon beim ersten Abbau bei x = 3 aufgefundene Stufe. Das Erhöhen der Temperatur auf +300° C ergab wieder die schon bei (1) beobachtete Zersetzung unter Sublimatbildung.

In Abbildung 19 befinden sich die Ergebnisse des isothermen Abbaus der Verbindung $VBr_3NH_2 \cdot x\ NH_3$. Es wurde der Extraktionsrückstand der analytisch gefundenen Zusammensetzung $VBr_2NH_2 \cdot 4{,}8\ NH_3$ mit Ammoniak aufgebaut bis zu x = 9,5. Danach wurde bei -56,0° C abgebaut (1). Dabei wurde eine Stufe bei x = 8 und eine Stufe bei x = 5 aufgefunden. Der Wert x = 8 stellt einen Unterschied zum Ergebnis x = 7 beim Chlorid dar. Es wurde mit Ammoniak erneut aufgebaut

bis zu x = 8,3. Der Abbau bei -40,0° C bestätigte die Existenz einer Stufe bei x = 8 und einer Stufe bei x = 5.

Mit einer zweiten Einwaage des Extraktionsrückstandes wurde ein Abbau bei +100° C begonnen (2), der eine Stufe bei x = 4 ergab. Bei der Fortsetzung des Abbaus bei +188° C trat eine Stufe bei x = 3 auf. Es war nicht möglich, die Substanz bis zu x = 1 abzubauen, da schon bei x = 1,5 Zersetzung erfolgte.

Es stellte sich folglich an Hand der isothermen Abbauversuche heraus, daß die Extraktionsrückstände der Bruttoformel $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$ über ihren analytisch ermittelten Ammoniakgehalt (4,0 beim Chlorid, 4,8 beim Bromid) hinaus Ammoniak anzulagern vermögen.

Vergleicht man die isothermen Abbauten der Produkte $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ mit den isothermen Abbauten der Verbindungen $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$, so zeigt sich, daß die als Ammoniumsalz-Ammoniakat identifizierte Stufe der $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Abbauten erwartungsgemäß bei den $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbauten nicht mehr auftritt. Dies ist zugleich ein Beweis für die Vollständigkeit der Extraktion. Wenn man die Stufenbreiten, die Gleichgewichtsdrucke und die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke betrachtet, so ist deutlich erkennbar, daß eine Reihe von Stufen der Abbauten einander entsprechen, und zwar die folgenden:

$VHal_3 \cdot xNH_3$		$VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$
$VHal_3 \cdot 12NH_3 \rightarrow VHal_3 \cdot 10NH_3$	entspricht	$VHal_2NH_2 \cdot 7NH_3 \rightarrow VHal_2NH_2 \cdot 5NH_3$
$VHal_3 \cdot 10NH_3 \rightarrow VHal_3 \cdot 7\ NH_3$	entspricht	$NH_4Hal \cdot 3\ NH_3 \rightarrow NH_4Hal + 3NH_3$
$VHal_3 \cdot 7\ NH_3 \rightarrow VHal_3 \cdot 6\ NH_3$	entspricht	$VHal_2NH_2 \cdot 5NH_3 \rightarrow VHal_2NH_2 \cdot 4NH_3$
$VHal_3 \cdot 6\ NH_3 \rightarrow VHal_3 \cdot 5\ NH_3$	entspricht	$VHal_2NH_2 \cdot 4NH_3 \rightarrow VHal_2NH_2 \cdot 3NH_3$
$VHal_3 \cdot 5\ NH_3 \rightarrow VHal_3 \cdot 3\ NH_3$	entspricht	$VHal_2NH_2 \cdot 3NH_3 \rightarrow VHal_2NH_2 \cdot\ NH_3$

Die Abbauversuche der Verbindungen $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$ haben ferner ergeben, daß es nicht möglich ist, das gesamte angelagerte Ammoniak von den Amidhalogeniden zu entfernen, ohne daß sie selbst weiter zerfallen. Die Abbau-Endprodukte bestehen bei diesen Stoffen ebenfalls aus einem schwarzen Rückstand und einem weißen Sublimat, das als Ammoniumsalz identifiziert

werden konnte. Dieses Sublimat kann nicht durch die ursprüngliche Ammonolyse entstanden sein, da das Ammoniumsalz der Ammonolysereaktion durch die Extraktion entfernt worden ist, und sowohl durch die Abwesenheit der Ammoniumsalz-Ammoniakat-Stufe beim Abbau als auch durch das Fehlen jeglicher Reflexe in den Röntgenaufnahmen der Extraktionsrückstände nachgewiesen wurde, daß die Extraktion vollständig gewesen ist. Außerdem war die gefundene Sublimatmenge viel zu groß für eine auf den angegebenen Wegen nicht nachweisbare Verunreinigung. Folglich muß das Ammoniumsalz, das beim $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbau am Schluß auftritt, durch Zerfall des $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$ entstanden sein. Zur Aufklärung dieses Zerfalls der Amidhalogenide wurden einige qualitative Testversuche, quantitative Analysen der Abbau-Endprodukte und Röntgenaufnahmen durchgeführt.

Es war wiederholt beobachtet worden, daß am Schluß von Abbauversuchen bei Temperaturen oberhalb 300° C einmal abgespaltene Gasmengen, die Drucke von 100 bis 300 Torr aufweisen konnten, nach einigen Stunden der Temperaturkonstanz von allein wieder aufgenommen wurden, wobei der Druck auf wenige Torr absank. Gleichzeitig wurde das Sublimat als weißer Beschlag in der Apparatur sichtbar. Daraus wurde geschlossen, daß beim Zerfall die zuerst abgespaltene Gasmenge (NH_3) vielleicht von einer etwa gleich großen Portion Halogenwasserstoff gefolgt sein könnte. Um zu prüfen, ob diese Annahme richtig war, wurde beim zweiten $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbau das zuerst abgespaltene Gas jenseits der Zusammensetzung $VBr_2NH_2 \cdot 1{,}5\ NH_3$ rasch abgesaugt. Von der nach mehrstündigem Beheizen des schwarzen Rückstandes mit einem Sandbad auf über 320° C schließlich mit einem Druck von 29,5 Torr in ca. 600 ml Volumen in Erscheinung tretenden Gasmenge wurde eine Probe im Zusatzkolben (532,05 ml) eingeschlossen, von der Apparatur abgenommen und qualitativ untersucht. Das Gas roch beim Öffnen des Kolbens deutlich nach HBr, es rauchte an der Luft, bildete Nebel, sobald eine geöffnete Flasche mit Ammoniakhydrat genähert wurde, und nachdem einige ml Wasser in den Kolben gegeben worden waren, ließ sich mit verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von Silberbromid fällen.

Der schwarze Rückstand im Reaktionsgefäß wurde mit freier Flamme so lange weiterbeheizt, bis kein Gasdruck mehr auftrat. Danach wurde die Hauptmenge für Analyse und Röntgenaufnahme zurückgestellt, eine kleine Probe des Rückstandes aber sofort qualitativ auf Br' geprüft. Es gab eine stark positive Reaktion.

b) Quantitative Analyse der Abbau-Endprodukte

In der Tabelle 42 befinden sich die Analysenergebnisse, die bei der Untersuchung der Abbau-Endprodukte der $VHal_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbauten gefunden wurden. Diese Abbau-Endprodukte wurden ohne die Sublimate untersucht. Die Ermittlung der Gewichtsmengen der Sublimate ließ sich nicht durchführen, da sich die Sublimate bis in die Höhe der Reaktionsgefäße hochzogen und sich daher nicht quantitativ aus der Apparatur entfernen ließen.

Tabelle 42
Abbau-Endprodukte

Abbau	Nr.	% V	% Hal	% N	V : Hal : N
$VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$	1	54,80	29,03	15,17	1 : 0,761 : 1,007
$VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$	2	51,88	32,86	14,76	1 : 0,910 : 1,035
$VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$	1	50,60	35,18	14,02	1 : 0,443 : 1,007
$VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$	2	54,25	30,24	14,81	1 : 0,355 : 0,993

Aus der Tabelle 42 ist ersichtlich, daß die Abbau-Endprodukte ein Atomverhältnis von V : N = 1 : 1 aufweisen, d. h. es kommt, wenn man das $VHal_2NH_2$ mit Rücksicht darauf, daß dafür die gefundenen Halogenmengen viel zu klein sind, ausschließt, nur noch die Zusammensetzung eines Imids oder eines Nitrids für sie in Frage. Das Endprodukt vom Abbau $VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$, Nr. 2 wurde nur bis zur Sublimatbildung bei etwas über 320° C erhitzt und kommt in seiner analytischen Zusammensetzung dem VCl(NH) nahe. Die anderen drei Abbau-Endprodukte enthalten in Übereinstimmung mit der beobachteten Halogenwasserstoffabspaltung beim Beheizen weniger als 1 Mol Halogen. Sie könnten also über das Imid teilweise zum Nitrid zerfallen sein, z. B. nach der Gleichung:

$VHal_2NH_2 \cdot NH_3 \rightarrow VHal(NH) + NH_4Hal$ (Sublimat)
$V\,Hal(NH) \rightarrow VN + H\,Hal$

War diese Vermutung richtig, so war zu erwarten, daß es gelingen müßte, das Vanadinnitrid durch Röntgenaufnahme nachzuweisen. VN als Vergleichssubstanz wurde aus Ammoniumvanadat und einem sorgfältig über KOH und Natrium-Draht getrockneten Ammoniakstrom in einem Verbrennungsrohr, das in einem elektrischen Röhrenofen mehrere Stunden auf 1000-1100° C erhitzt wurde, dargestellt (H. H a h n, Z. anorg. Ch. 258 (1949) 58). Die Kristallstruktur des Vanadinnitrids ist bekannt. Es kristallisiert im NaCl-Gitter mit a = b = c = 4,13 Å (W. D a w i h l und R. R i x, Z. anorg. Ch. 244 (1940) 191).

c) Röntgenometrische Untersuchungen der Abbau-Endprodukte

Es wurden nach der auf S. 111 dieser Arbeit beschriebenen Methode folgende Aufnahmen gemacht:

1.) VN mit Plastikfolie
2.) Endprodukt des $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus Nr. 1 mit Folie
3.) Endprodukt des $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus Nr. 2 ohne Folie
4.) VN ohne Plastikfolie
5.) Endprodukt des $VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus Nr. 1 mit Folie
6.) Endprodukt des $VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus Nr. 2 ohne Folie

Da aus der vorhandenen Literatur nur die Gitterkonstante aber nicht die Winkelwerte des Vanadinnitrids entnommen werden konnten, wurde zur Kontrolle der einwandfreien Beschaffenheit des selbst dargestellten Vanadinnitrids an Hand der Aufnahme Nr. 4 eine Indizierung und Berechnung der Gitterkonstanten des Vanadinnitrids durchgeführt. Diese Kontrollindizierung befindet sich in Tabelle 43.

Die Röntgenaufnahmen Nr. 1 bis 6 brachten folgende Ergebnisse:

1.) In den Abbau-Endprodukten des $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus war Vanadinnitrid einwandfrei nachweisbar. Die Linien des Vanadinnitrids waren beim Abbau Nr. 2, bei dem mit freier Flamme geheizt worden war, sehr viel stärker als beim Abbau Nr. 1.

2.) In den Endprodukten des $VCl_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus ist Vanadinnitrid kaum oder gar nicht nachweisbar, solange das Endprodukt nicht über die Sublimatbildungstemperatur erhitzt worden ist. Mit steigender Temperatur und steigender Erhitzungsdauer wird das Vanadinnitrid in zunehmendem Maße deutlich erkennbar.

3.) Es wurden außer den Vanadinnitrid-Linien keine anderen in den schwarzen Rückständen gefunden. Das neben dem Vanadinnitrid vorliegende Imidhalogenid, das infolge des gefundenen Halogengehalts ohne Zweifel in größeren Mengen vorliegen muß, scheint folglich röntgenamorph zu sein.

Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen stützen also die Annahme vom Zerfall der Endprodukte über das Imid bis zum Nitrid.

Die Auswertung der Aufnahmen Nr. 3 und 4 befindet sich in Tabelle 44 und Abb. 20.

Tabelle 43
Indizierung des Vanadinnitrids

ϑ	$\sin\vartheta$	$\sin^2\vartheta$	$k = \frac{\lambda^2}{4a^2}$	$n = h^2+k^2+l^2$	Indizes
19° 0'	0,325568	0,1059945	0,03533	3	111
22° 0'	0,374607	0,1403304	0,03508	4	200
32° 0'	0,529919	0,2808141	0,03510	8	220
38°20'	0,620236	0,38469270	0,03497	11	311
40°27'	0,648784	0,4209207	0,03508	12	222
56°48'	0,836764	0,7001740	0,03501	20	420
66°12'	0,914959	0,8371499	0,03488	24	422

Mittelwert: 0,035067

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4k}} = \sqrt{\frac{(1,5405)^2}{4 \cdot 0,035067}}$$

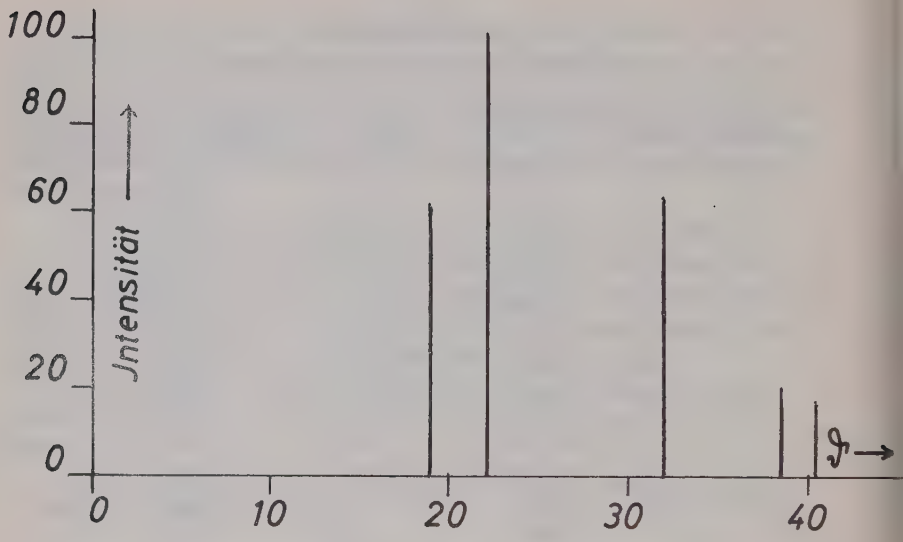
$$\underline{a = 4,11\ \text{Å}}$$

Die Gitterkonstante des eigenen Präparats wich also um 0,5 % vom Literaturwert (4,13 Å s. S. 146) ab.

Tabelle 44
Auswertung der Röntgenaufnahmen

Aufnahme Nr.	ϑ	mg	relat. Intensitäten
3	19° 2'	7,4	61,2
	22°10'	12,1	100,0
	32° 0'	7,5	62,0
	38°37'	2,4	19,8
	40°30'	2,0	16,5
4	19° 0'	15,8	79,0
	22° 0'	20,0	100,0
	32° 0'	10,0	50,0
	38°20'	4,9	24,5
	40°27'	3,0	15,0
	56°48'	8,1	40,5
	66°12'	7,6	38,0

In der Abbildung 20,Nr. 3 befindet sich die Auswertung der Röntgenaufnahme, die vom Abbau-Endprodukt des $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus Nr. 2 erhalten worden ist. Die Auswertung dieser Aufnahme wird verglichen mit dem Ergebnis der Aufnahme 4 (VN) in Abb. 20, Nr. 4. Man sieht, daß beide Aufnahmen sowohl in den Winkelwerten aller Reflexe als auch im Verhältnis der Intensitäten dieser Reflexe übereinstimmen. Damit ist der Nachweis des Vanadinnitrids in dem mit freier Flamme beheizten Abbauendprodukt des $VBr_2NH_2 \cdot xNH_3$-Abbaus gelungen.



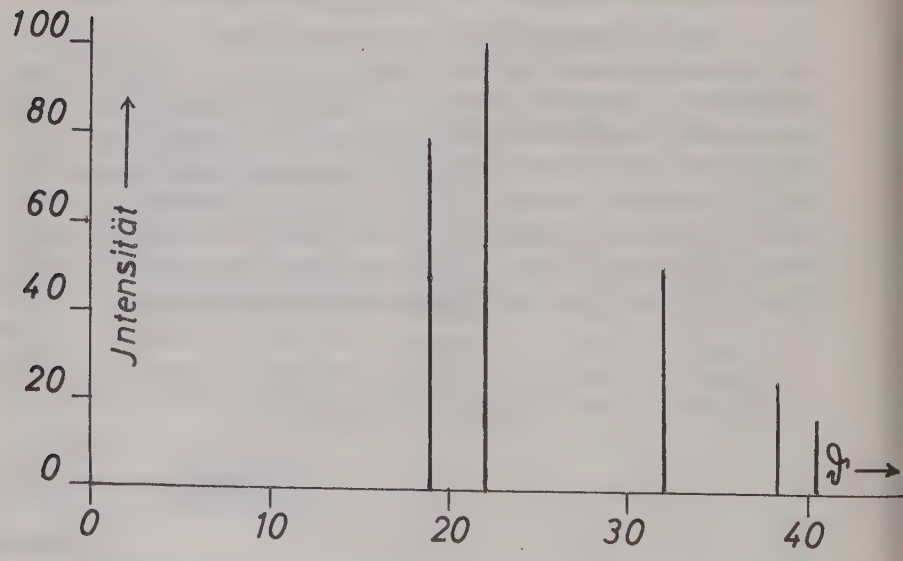


Abb. 20 Nr. 3 (oben) und Abb. 20 Nr. 4 (unten)

Die Löslichkeit der Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak

Die Extraktionsversuche der Vanadin-halogenide in flüssigem Ammoniak haben ergeben, daß durch Ammonolyse aus jedem Mol Vanadintrihalogenid 1 Mol Ammoniumhalogenid entsteht. Es ist nun von Interesse, dieses Ergebnis auf dem Wege über die Löslichkeit der Ammoniumsalze in flüssigem Ammoniak zu überprüfen. Hierbei war allerdings damit zu rechnen, daß sich durch den Einfluß der in der Lösung befindlichen Vanadinverbindung Abweichungen von den für reine Ammoniumsalze zu erwartenden Ergebnissen ergeben würden. Wenn man bei konstanter Temperatur eine verdünnte Lösung von Ammoniumsalz in flüssigem Ammoniak nach der Methode des isothermen Abbaus durch Absaugen gemessener Mengen Ammoniak konzentriert, beobachtet man von Schritt zu Schritt ein Fallen des Dampfdruckes über der Lösung. Der Dampfdruck fällt solange, bis die Lösung die Sättigunggrenze erreicht hat und sich ein Bodenkörper von Ammoniumsalz-Ammoniakat abzuscheiden beginnt. Die gesättigte Lösung hat einen konstanten Dampfdruck, und erst dann, wenn alles flüssige Ammoniak entfernt ist und das Ammoniumsalz als reines Ammoniakat vorliegt, fällt der Dampfdruck vom Wert der gesättigten Lösung auf den Wert der höchsten Ammoniumsalz-Ammoniakat-Stufe. Trägt man die Dampfdrucke in Abhängigkeit von der Ammoniakmenge auf, so kann man aus der Ordinate des Knickpunktes in der Kurve zwischen verdünnter und gesättigter Lösung des Ammoniumsalzes in flüssigem Ammoniak ablesen, wieviel Mol Ammoniak nötig sind, um ein Mol Ammoniumsalz zu lösen, d. h. man erhält einen Wert für die Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Mol NH_3/Mol NH_4-salz.

Literaturangaben über die Löslichkeit von Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak findet man unter (39) und (69) bis (73).

P. C. S c h e r r e r (71) gibt Zahlen an über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Ammoniumbromid und Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak.

NH_4Cl		NH_4Br	
t°C	g NH_4Cl/100 cm^3 Lösung	t°C	g NH_4Br/100 cm^3 Lösung
-49,6	5,2	-50,0	47,1
-46,8	5,9	-44,0	48,2
-44,2	6,5	-41,2	48,9
-42,2	7,0	-42,8	49,0
-40,1	7,6	-40,5	49,7
-37,2	8,6	-38,2	50,6
-34,6	9,6	-31,8	52,0

Man sieht, daß das Ammoniumchlorid eine viel größere Temperaturabhängigkeit seiner Löslichkeit aufweist als das Ammoniumbromid.

O. F. K r u m b o l t z (70) hat bei -33,9° C Untersuchungen durchgeführt und gefunden, daß sich
0,1433 g NH_4Cl in 0,9738 g NH_3 lösen, d. i.
96,3 g NH_4Cl/l Lösung oder
1,8 Mole NH_4Cl/l Lösung oder
14,75 g NH_4Cl/100 g NH_3
Die Dichte der gesättigten Lösung ist $\varrho = 0{,}749_2$. Ebenso fand er, daß sich 1,6030 g NH_4Br in 1,7690 g NH_3 lösen, d. i.
504,6 g NH_4Br/l Lösung oder
5,15 Mole NH_4Br/l Lösung oder
90,75 g NH_4Br/100 g NH_3
Die Dichte der gesättigten Lösung ist $\varrho = 1{,}0608$.

G. P a t s c h e k e (73) fand folgende Zahlen:

t°C	Gew.% NH_4Cl
-52,9	5,23
-39,3	10,00
-20,5	22,60
-11,8	29,50

G. W. W a t t und W. R. M c B r i d e (39) fanden in einer "pressure-composition isotherm for the system NH_4Br-NH_3 at -35,5°" eine Stufe zwischen x = 3 und x = 6,3, die der gesättigten Lösung entspricht und eine Löslichkeit von 6,3 Mol NH_3/Mol NH_4Br anzeigt.

Es wurden nun für das Vanadintrichlorid und für das Vanadintribromid je ein Abbau zur Bestimmung der Löslichkeit des Ammoniumhalogenids bei -40,0° C durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 45 und 46 und in Abb. 21 und 22.

Tabelle 45

Isothermer Abbau zur Bestimmung der Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Ammoniak

(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 38)

Vol C = 74,54 ml Einwaage = 3,3626 mmol VCl_3

Z_2 = 1508,84 ml Vol R = 87,373 ml

Z_1 = 532,05 ml

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
749,0	10,60	C+E+Z_2	21,0	-52,0	19,6564	18,3496
74,0	1,07	C+E+Z_2	20,7	-78,0	1,9059	17,6063
749,0	10,60	C+E+Z_2	20,9	-78,0	19,6631	37,1068
80,0	1,16	C+E+Z_2	21,0	-78,0	2,0587	35,2087
750,5	10,62	C+E+Z_2	20,9	-78,0	19,6960	53,7441
75,5	1,09	C+E+Z_2	20,9	-78,0	1,9433	52,9624
527,0	7,57	C+E	21,9	-40,0	0,7070	51,4154
527,0	7,57	C+E	21,9	-40,0	0,7070	50,7084
526,5	7,56	C+E	21,4	-40,0	0,7066	50,0028
525,5	7,54	C+E	21,3	-40,0	0,7058	49,2980
524,5	7,52	C+E	21,3	-40,0	0,7044	48,5966
518,5	7,42	C+E+Z_1	21,2	-40,0	5,2135	43,3921
514,0	7,36	C+E+Z_1	21,1	-40,0	5,1693	38,2318
508,0	7,28	C+E+Z_1	21,3	-40,0	5,1029	33,1409
507,0	7,26	C+E	21,3	-40,0	0,6785	32,4644
506,0	7,25	C+E	21,2	-40,0	0,6776	31,7888
506,0	7,25	C+E+Z_1	21,3	-40,0	5,0835	26,7053
506,0	7,25	C+E	21,2	-40,0	0,6776	26,0277
505,5	7,25	C+E+Z_1	21,4	-40,0	5,0749	20,9538
504,7	7,24	C+E	21,2	-40,0	0,6757	20,2797

Fortsetzung von Tabelle 45

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
504,7	7,24	C+E	21,0	-40,0	0,6762	19,6035
504,5	7,24	C+E	20,8	-40,0	0,6764	18,9275
504,5	7,24	C+E	20,8	-40,0	0,6763	18,2512
504,0	7,23	C+E	20,9	-40,0	0,6753	17,5769
503,0	7,21	C+E	21,0	-40,0	0,6737	16,9052
502,0	7,20	C+E	21,1	-40,0	0,6720	16,2352
503,0	7,21	C+E	21,0	-40,0	0,6741	15,5591
503,0	7,21	C+E	20,8	-40,0	0,6741	14,8850
502,0	7,20	C+E	20,9	-40,0	0,6725	14,2145
504,0	7,23	C+E	20,5	-40,0	0,6673	13,5432
502,0	7,20	C+E	20,7	-40,0	0,6729	12,8743
457,5	6,57	C+E	20,8	-40,0	0,6077	12,3495
312,1	4,52	C+E	20,8	-40,0	0,4028	12,2187

Tabelle 46

Isothermer Abbau zur Bestimmung der Löslichkeit von Ammoniumbromid in Ammoniak

(Bedeutung der Spalten s. Tabelle 38)

Vol C = 75,54 ml Einwaage = 4,422 mmol VBr_3

Z_2 = 1508,84 ml Vol R = 87,373 ml

Z_1 = 532,05 ml

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
771,5	10,98	C+E+Z_2	22,5	-44	15,3148	14,2501
64,0	1,01	C+E+Z_2	21,1	-78	1,2509	13,9758
753,5	10,73	C+E+Z_2	21,0	-78	15,0331	28,0572
64,0	1,01	C+E+Z_2	21,1	-78	1,2509	27,7578
753,5	10,73	C+E+Z_2	21,0	-78	15,0331	41,8394
63,0	1,00	C+E+Z_2	21,0	-78	1,2317	41,5606
508,5	7,23	C+E+Z_1	22,6	-40,0	3,8639	37,0819

Fortsetzung von Tabelle 46

p Torr	E ml	V ml	t_Z °C	t_R °C	x mmol	x_{korr} mmol
505,5	7,18	C+E+Z_1	22,4	-40,0	3,8431	33,2429
502,5	7,13	C+E+Z_1	22,8	-40,0	3,8745	29,3725
495,5	7,06	C+E+Z_1	22,8	-40,0	3,7625	25,6197
476,0	6,78	C+E+Z_1	23,0	-40,0	3,6071	22,0395
448,5	6,39	C+E+Z_1	23,4	-40,0	3,3899	18,6876
422,0	6,02	C+E+Z_1	21,9	-40,0	3,2023	15,5219
423,0	6,03	C+E	22,9	-40,0	0,4210	15,0995
423,0	6,03	C+E	22,7	-40,0	0,4212	14,6785
423,0	6,03	C+E	23,0	-40,0	0,4219	14,2566
422,5	6,03	C+E	21,7	-40,0	0,4221	13,8352
422,0	6,02	C+E	21,9	-40,0	0,4213	13,4146
417,5	5,95	C+E	23,2	-40,0	0,4132	13,0075
384,0	5,48	C+E	23,6	-40,0	0,3783	12,6755

Aus den Meßergebnissen der Tabelle 45 (vgl. Abb. 21) ergibt sich, daß die Stufenbreite der gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak 31,8 - 12,9 = 18,9 Mol Ammoniak pro Mol Einwaage betrug. Das Ammoniumchlorid scheidet sich aus der gesättigten Lösung als $NH_4Cl \cdot 3\ NH_3$ ab. Es sind, wenn man auf Grund der Ergebnisse der Extraktionsversuche ein Mol Ammoniumchlorid pro Mol Vanadintrichlorid-Einwaage annimmt, daher 18,9 + 3,0 = 21,9 Mol Ammoniak pro Mol Einwaage, und mithin 21,9 Mol Ammoniak pro Mol Ammoniumchlorid zur Bildung der gesättigten Lösung erforderlich gewesen.

Beim Ammoniumbromid ergibt sich aus Tabelle 46 und Abbildung 22 eine Stufenbreite von 15,5 - 13,0 = 2,5 Mol Ammoniak pro Mol Einwaage für die gesättigte Lösung. Das entspricht einer Löslichkeit von 2,5 + 3,0 = 5,5 Mol Ammoniak pro Mol Ammoniumbromid.

Aus den Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Ammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak von P. C. S c h e r r e r (71) ergibt sich ein Temperaturkoeffizient zwischen -42,2° C und -24,6° C von

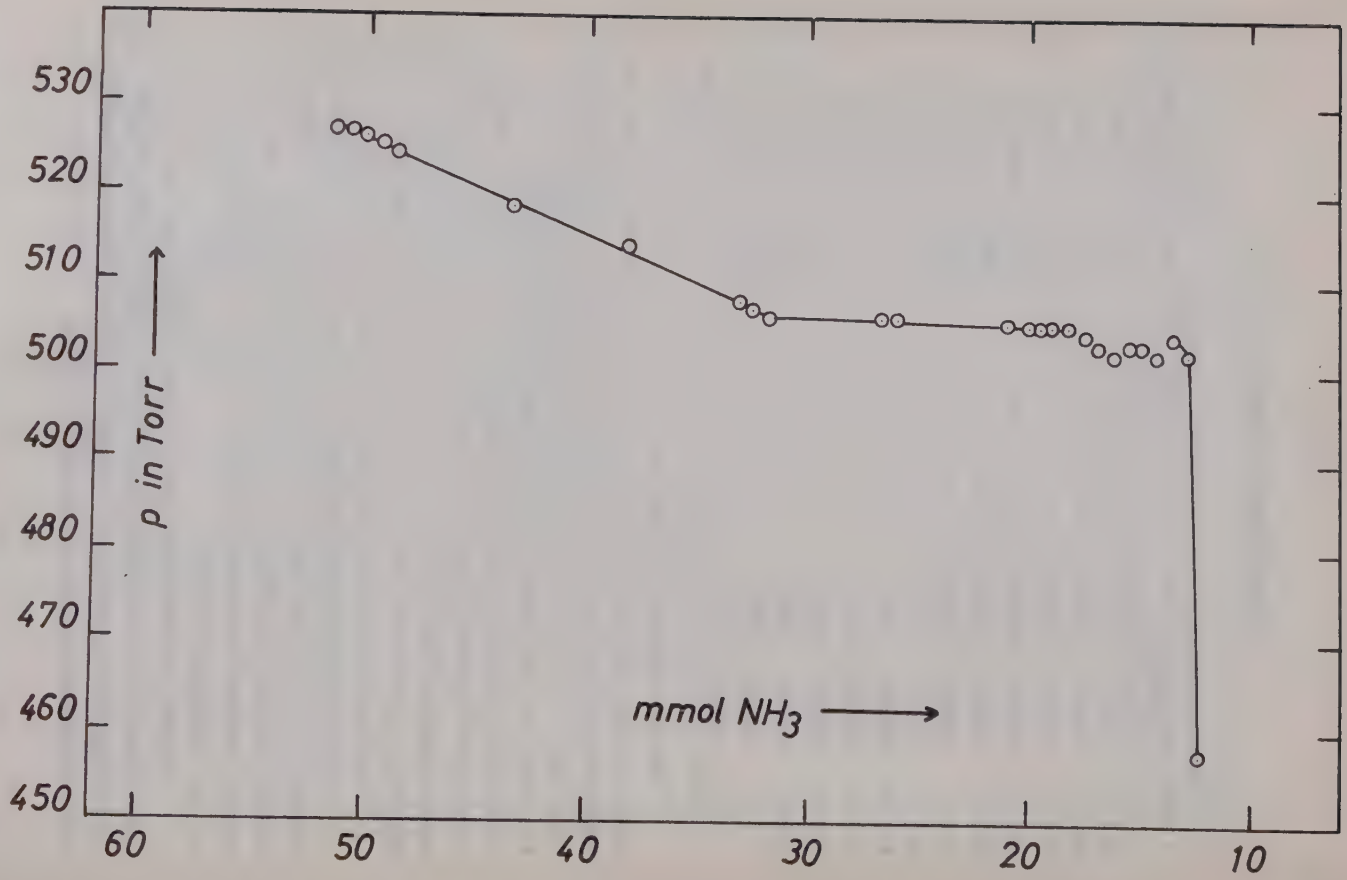


Abb. 21 Löslichkeit von NH_4Cl in flüssigem NH_3

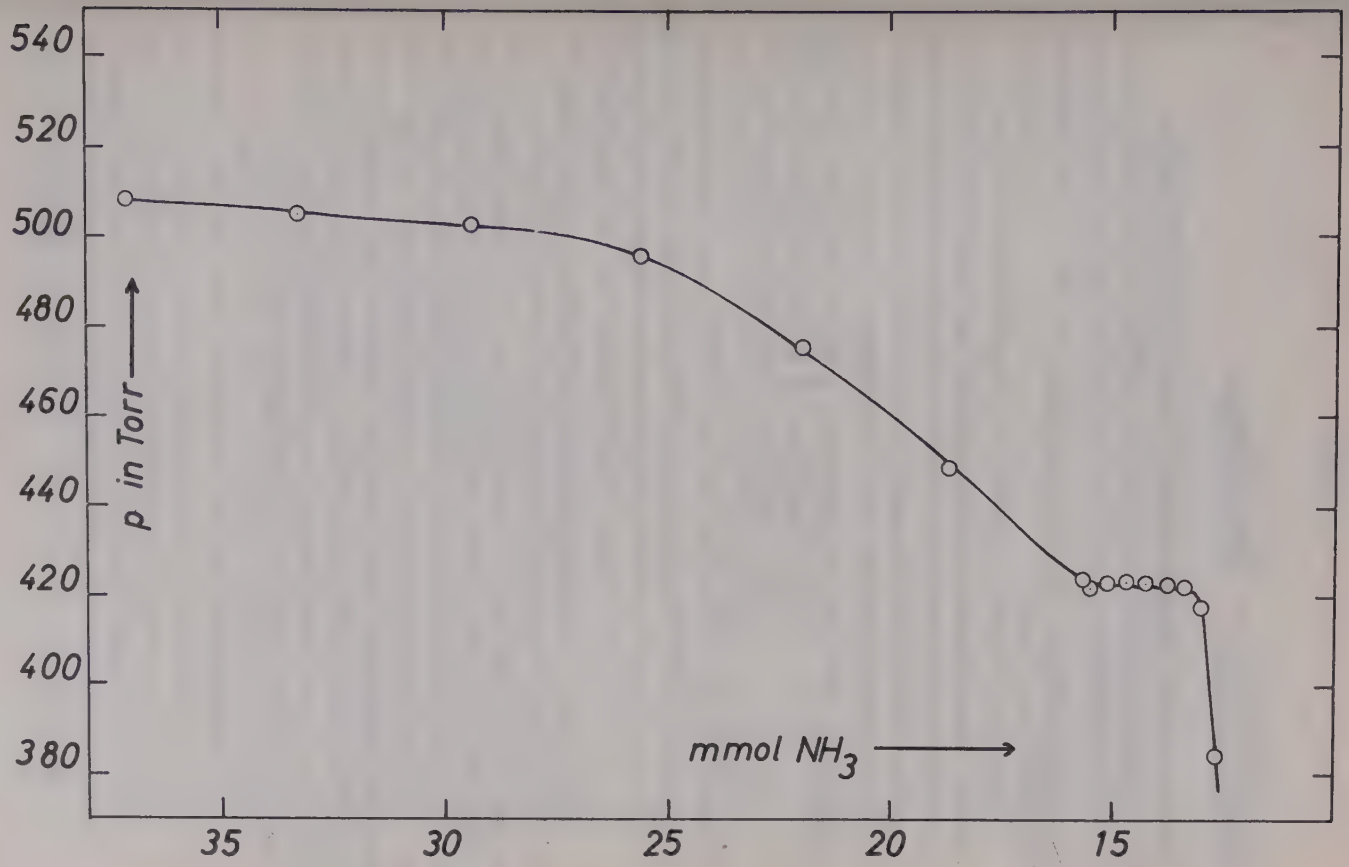


Abb. 22 Löslichkeit von NH_4Br in flüssigem NH_3

$$\frac{(9,6 - 7,0)\cdot 100}{\frac{7,0 + 9,6}{2}(42,2-34,6)} = 4\ \%\ \text{pro Grad.}$$

Der entsprechende Temperaturkoeffizient für das Ammoniumbromid zwischen -42,8° C und -31,8° C nach P. C. S c h e r r e r (71) beträgt:

$$\frac{(52,0 - 49,0)\cdot 100}{\frac{52,0 + 49,0}{2}(42,8-31,8)} = 0,54\ \%\ \text{pro Grad.}$$

Mit Hilfe dieser Temperaturkoeffizienten lassen sich die Angaben von O. F. K r u m b o l t z (70), die für -33,9° C gelten, auf -40,0° C umrechnen.

14,75 g NH_4Cl/100 g NH_3 bei -33,9° C ergeben

0,1475(100-6,1·4) = 11,15 g NH_4Cl/100 g NH_3 bei -40,0°C, d. sind
53,5 g NH_4Cl/480 g NH_3 bei -40,0°C oder
1 Mol NH_4Cl/18,1 Mol NH_3 bei -40,0° C.

90,75 g NH_4Br/100 g NH_3 bei -33,9° C ergeben

0,975(100-6,1·0,54) = 87,76 g NH_4Br/100 g NH_3 bei -40,0°C, d. sind
97,94 g NH_4Br/111,6 g NH_3 bei -40,0°C oder
1 Mol NH_4Br/6,5 Mol NH_3 bei -40,0° C.

Nach diesen Versuchsergebnissen war die Löslichkeit des Ammoniumchlorids bei meinen Versuchen um 22 % höher und die des Ammoniumbromids um 12 % höher als nach den Literaturdaten die Löslichkeit in reinem flüssigem Ammoniak. Dieser Befund kann als eine Bestätigung der Annahme angesehen werden, daß die Löslichkeit der genannten Vanadinhalogenide in dem ammoniumhalogenid-haltigen flüssigen Ammoniak auf Komplexsalzbildung zurückzuführen war. Denn es ist zu erwarten, daß durch eine solche Komplexsalzbildung die Löslichkeit des Ammoniumhalogenids in dem flüssigen Ammoniak erhöht wird.

Zusammenfassung

Die Methode des isothermen Abbaus nach G. F. H ü t t i g wurde auf die Systeme VCl_3-NH_3 und VBr_3-NH_3 angewandt. Dabei wurden für Stoffe der analytischen Zusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ Stufen bei x = 12, 10, 7, 6, 5 und 3 gefunden.

Aus Tensionsmessungen der beiden unterhalb Zimmertemperatur beständigen Stufen bei x = 12 und x = 10 ergab sich, daß die Stufe bei x = 10 den Ammoniumsalztriammoniakaten zuzuordnen ist. Analytische und röntgenometrische Untersuchungen der Endprodukte beim $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Abbau erbrachten den Nachweis, daß die am Schluß der Abbauten auftretenden Sublimate aus Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid bestanden. Der Abbau der Stufen $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ war auch nicht bis x = 0 möglich. Folglich handelt es sich bei den Verbindungen der Bruttozusammensetzung $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ nicht um Ammoniakate der Vanadin(III)-halogenide, sondern um solche von Ammonolysenprodukten.

Zur Aufklärung des Ablaufs dieser Ammonolyse wurden die Vanadin(III)-halogenide mit flüssigem Ammoniak extrahiert. Diese Extraktion ergab beim Vanadintrichlorid

a) einen Extraktionsrückstand, der nach Analysenergebnissen genau 2 Cl pro 1 V enthielt und die Zusammensetzung $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ hatte. Der Rückstand wurde durch mehrstündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur in dieser Form erhalten. Die durch Analyse gefundene Zusammensetzung ist in bester Übereinstimmung mit der Zusammensetzung der durch Abbauversuche unter gleichen Bedingungen erhaltenen Produkte. Das Amidhalogenid ist röntgenamorph.

b) einen in flüssigem Ammoniak löslichen Anteil, der außer Ammoniumchlorid auch noch Vanadin enthielt. Analysen ergaben, daß bei einem durchschnittlichen Vanadin-Gehalt von 7 - 11 % der lösliche Anteil aus 1 Mol Ammoniumchlorid pro Mol Vanadintrichlorid-Einwaage und je nach den Extraktionsbedingungen (viel oder wenig flüssiges Ammoniak pro Umlauf) 1/10 bis 1/5 Mol $VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3$ pro Mol Vanadintrichlorid-Einwaage bestand.

Die Extraktion mit flüssigem Ammoniak ergab beim Vanadintribromid

a) einen Extraktionsrückstand, der 2 Br pro 1 V enthielt und die Zusammensetzung $VBr_2NH_2 \cdot 4{,}8\ NH_3$ hat. Der Rückstand wurde durch mehrstündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur in dieser Form erhalten. Er erwies sich als röntgenamorph. Er enthielt mehr Ammoniak als der Extraktionsrückstand des Vanadintrichlorids, weil die zum Abbau voneinander entsprechenden Stufen erforderlichen Abbautemperaturen beim Bromid höher sind als beim Chlorid. Daher müßte man bei ca. 100° C abpumpen, um eine analoge Zusammensetzung wie beim Chlorid für den Extraktionsrückstand zu erzielen.

b) einen in flüssigem Ammoniak löslichen Anteil, der außer Ammoniumbromid noch Vanadin enthielt. Die bei der Vanadintribromid-Extraktion im löslichen Anteil enthaltene Vanadin-Menge war erheblich größer als beim Chlorid. Der lösliche Anteil war ein Gemisch aus 1 Mol Ammoniumbromid und ca. 0,8 Mol $VBr_2NH_2 \cdot 4{,}8\ NH_3$ pro Mol Vanadintribromid-Einwaage.

Die Extraktionsrückstände der Zusammensetzung $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$ wurden durch isothermen Abbau untersucht und zeigten die Fähigkeit, Ammoniak anzulagern, das in deutlichen Stufen wieder abgegeben wurde, x = 7, 5, 4, 3 und 1. Die Untersuchungen an den Endprodukten der $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbauten ergaben, daß die bis x = 1 abbaubaren Amidhalogenide Zerfall erleiden, wobei Ammoniumhalogenid, Halogenwasserstoff und Vanadinnitrid entstehen. Der Zerfall erfolgt nach der Gleichung:

$$VHal_2NH_2 \cdot 1\ NH_3 = VHal(NH) + NH_4Hal$$
$$VHal(NH) = VN + H \cdot Hal.$$

Unterschiede zwischen Bromid und Chlorid sind zu Beginn und am Schluß der Abbauten vorhanden. Die höchste Stufe des $VBr_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbaus enthält 1 Mol Ammoniak mehr als die des $VCl_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbaus. Der Zerfall der Abbau-Endprodukte tritt beim $VBr_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbau schon bei x = 1,5 ein, beim $VCl_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbau erst bei x = 1. Bei welchem x-Wert der Zerfall einsetzt, ist auch von den Arbeitsbedingungen abhängig.

In der Form der Abbaukurven der $VHal_3 \cdot x\ NH_3$-Abbauten und der $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3$-Abbauten bestehen Ähnlichkeiten, die es nahelegen, den Abbau der Verbindungen $VHal_3 \cdot x\ NH_3$ als

Abbau eines Gemisches von $VHal_2NH_2 \cdot x\ NH_3 + NH_4Hal \cdot 3\ NH_3$ aufzufassen. Danach ergeben sich für den Ablauf der Ammonolyse folgende Gleichungen:

System VCl_3-NH_3fl.:

$VCl_3 + 12\ NH_3 \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 7\ NH_3 + NH_4Cl \cdot 3\ NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 7\ NH_3 + NH_4Cl \cdot 3\ NH_3 \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Cl \cdot 3\ NH_3 + 2\ NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Cl \cdot 3\ NH_3 \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Cl + 3\ NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Cl \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3 + NH_4Cl + NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 4\ NH_3 + NH_4Cl \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 3\ NH_3 + NH_4Cl + NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 3\ NH_3 + NH_4Cl \rightarrow VCl_2NH_2 \cdot 1\ NH_3 + NH_4Cl + 2\ NH_3$

$VCl_2NH_2 \cdot 1\ NH_3 + NH_4Cl \rightarrow V(NH)Cl + 2\ NH_4Cl$

$V(NH)Cl \rightarrow VN + HCl$

System VBr_3-NH_3 fl.:

$VBr_3 + 13\ NH_3 \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 8\ NH_3 + NH_4Br \cdot 3\ NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 8\ NH_3 + NH_4Br \cdot 3\ NH_3 \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Br \cdot 3\ NH_3 + 3\ NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Br \cdot 3\ NH_3 \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Br + 3\ NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 5\ NH_3 + NH_4Br \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 4\ NH_3 + NH_4Br + NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 4\ NH_3 + NH_4Br \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 3\ NH_3 + NH_4Br + NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 3\ NH_3 + NH_4Br \rightarrow VBr_2NH_2 \cdot 1{,}5NH_3 + NH_4Br + 1{,}5NH_3$

$VBr_2NH_2 \cdot 1{,}5NH_3 + NH_4Br \rightarrow 1/2\ VN + 1/2\ V(NH)Br + 2{,}5\ NH_4Br$

$V(NH)Br \rightarrow VN + HBr$

Literaturnachweise

1) G. Jantsch, K. Bergmann, H. Rupp
Z.anorg.Ch. 262 (1950) 223

2) F. Ephraim, E. Ammann
Helv.chim.acta 16 (1933) 1273-1287

3) J. Meyer, R. Backa Z.anorg.Ch. 135 (1924) 177-186

4) G. F. Hüttig Z.anorg.Ch. 114 (1920) 161

5) W. Biltz Z.anorg.Ch. 130 (1923) 93

6) G. F. Hüttig, W. Biltz
Z.anorg.Ch. 109 (1919) 89-144

7) G. F. Hüttig Mh.Chem. 85 (1954) 98

8) W. Biltz, W. Stollenwerk
Z.anorg.Ch. 114 (1920) 170

9) W. Biltz, B. Fetkenheuer
Z.anorg.Ch. 89 (1914) 98-113-163

10) W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi
Z.anorg.Ch. 207 (1932) 191

11) F. Ephraim B 51 (1918) 644/706

12) W. Peters B 41 (1908) 3175

13) S. Bodforss, K. J. Karlsson, H. Sjödin
Z.anorg.Ch. 221 (1935) 382

14) H. Funk, Chr. Müller
Z.anorg.Ch. 244 (1940) 94-96

15) W. Klemm, E. Krose Z.anorg.Ch. 253 (1947) 218-225

16) V. Gutmann Mh.Chem. 81 (1950) 1155-1157

17) W. Klemm, E. Hoschek
Z.anorg.Ch. 226 (1936) 359-369

18) G. W. Watt, P. S. Gentile, E. P. Helvenston
J.Amer.Chem.Soc. 77 (1956) 2752-53

19) J. Meyer, W. Aulich Z.anorg.Ch. 44 (1931) 21-23

20) S. E. Oldman, W. P. Fishel
J.Amer.Ch.Soc. 54 (1932) 3610-12

21) P. Hartmann — Z.analyt.Ch. 66 (1925) 16

22) A. Piccini — Z.anorg.Ch.11 (1896) 109

23) F. G. Nunez, E. Fignerosa — Compt.rend. 206 (1938) 437-39

24) O. Ruff, H. Lickfett — B 44 (1911) 506-521

25) O. Ruff, H. Fickfett — B 44 (1911) 2534-38

26) H. Moissan — Compt.rend. 122 (1896) 160

27) H. Moissan, A. Holt — Compt.rend. 135 (1902) 78/493

28) A. Piccini, N. Brizzi — Z.anorg.Ch. 19 (1899) 394

29) F. Ephraim — Z.anorg.Ch. 35 (1903) 66

30) C. Matignon, F. Bourion — Chem.Ztg. 29 (1905) 780

31) J. Koppel, R. Goldmann — Z.anorg.Ch. 36 (1903) 281

32) J. Koppel, R. Goldmann, A. Kaufmann — Z.anorg.Ch. 46 (1905) 345/354

33) H. Roscoe — Ann.Suppl. 6 (1868) 108

34) H. Roscoe — Ann.Suppl. 7 (1870) 22/70/78

35) H. Roscoe — Ann.Suppl. 8 (1872) 99

36) Fernelius, Bowman — Rev. 26 (1940) 4

37) G. W. Watt — Rev. 46 (1950) 289

38) Fernelius, R. Levine — Rev. 54 (1954) 449

39) G. W. Watt — J.Amer.Ch.Soc. 77 (1955) 1317

40) G. W. Watt — J.Amer.Ch.Soc. 71 (1949) 3833

41) G. W. A. Fowles — J.ch.soc. (London) (1957) 1674

42) G. W. A. Fowles — J.ch.soc. (London) (1953) 2588

43) G. W. A. Fowles — J.ch.soc. (London) (1957) 2078

44) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1958) 136

45) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1952) 4938

46) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1953) 4128

47) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1958) 1687

48) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1958) 751

49) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1959) 990

50) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1958) 4374

51) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1959) 310

52) G. W. A. Fowles J.ch.soc. (London) (1959) 2275

53) O. Schmitz-Dumont Z.anorg.Ch. 255 (1948) 299

54) O. Schmitz-Dumont Angew. 62 (1950) 560

55) C. A. Kraus Chem.Rev. 26 (1940) 95

56) G. W. Watt Ind.Eng.Ch. 45 (1953) 84

57) W. Biltz, W. Fischer Z.anorg.Ch. 124 (1924) 234

58) W. Biltz Z.anorg.Ch. 148 (1925) 157

59) G. Spacu, P. Spacu Z.anorg.Ch. 214 (1935 113

60) F. Ephraim Ber. 50 (1917) 531

61) F. Ephraim Ber. 52 (1919) 241

62) W. Biltz Z.anorg.Ch. 166 (1927) 351

63) J. Jander Z.anorg.Ch. 296 (1958) 117-133

64) W. Klemm Z.anorg.Ch. 152 (1928) 248

65) H. Taube Chem.Rev. 50 (1952) 85

66) H. Funk, W. Weiß Z.anorg.Ch. 295 (1958) 327

67) G. Spacu, P. Voichescu Z.anorg.Ch. 233 (1937) 197

68) O. Schmitz-Dumont Z.anorg.Ch. 258 (1954) 307

69) M. L i n h a r d — Z. phys.Ch. A 167 (1933) 91

70) O. F. K r u m b o l t z — Z.phys.Ch. A 167 (1933) 256

71) P. C. S c h e r r e r — J.Amer.Soc. 53 (1931) 3697

72) A. I. S c h a t e n s t e i n, A. M. M o n o s s o h n — Z.phys.Ch. A 165 (1933) 151

73) G. P a t s c h e k e — Z.phys.Ch. A 174 (1935) 148

Lebenslauf

Ich, Ingeborg May, geb. Münter, wurde am 27.1.1931 in Richelsdorf Kreis Rotenburg/Fulda als Tochter des Diplomchemikers Hans-Joachim Münter und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Krüger, geboren.

Von 1937 bis 1941 besuchte ich die Volksschule, von 1941 bis 1944 die Königin-Luise-Oberschule für Mädchen in Königsberg/Pr., von 1945 bis 1948 die Lessing-Oberschule für Jungen in Berlin-West, Schöningstr. 17, an der ich 1948 nach Überspringen einer Klasse im Alter von 17 Jahren mein Abitur mit Auszeichnung bestand.

Vom Wintersemester 1948/49 bis zum Sommersemester 1951 studierte ich Pädagogik an der Humboldt-Universität zu Berlin.

Vom Wintersemester 1951/52 bis zum Wintersemester 1958/59 studierte ich Chemie an der Universität Hamburg. Am 27.7.1954 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, am 6.11.1958 wurde mir das Diplomzeugnis ausgestellt. Am 1.4.1959 wurde ich mit der Verwaltung der Amtsgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie, der Universität Hamburg betraut.

Am 3.7.1959 heiratete ich den Konzertsänger und Komponisten Adolf Theodor Johannes May.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: Arndt, Bode, Briegleb, Deubner, Drescher-Kaden, Grell, Heyns, Holleck, Jahr, Jantzen, Just, Knauer, Lassen, Neuert, Remy, Rompe, Schlubach, Thilo, Wendt, Werner.